



Biodegradace kompozitních materiálů plněných přírodními plnivý

Diplomová práce

Studijní program:

N2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

Strojírenská technologie a materiály

Autor práce:

Bc. Michaela Štípková

Vedoucí práce:

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Katedra strojírenské technologie





Zadání diplomové práce

Biodegradace kompozitních materiálů plněných přírodními plnivy

Jméno a příjmení: **Bc. Michaela Štípková**
Osobní číslo: S18000225
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojírenská technologie a materiály
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Rešerše kompozitních materiálů z hlediska typu plniva a typu matrice.
2. Problematika biodegradability a biodegradace plastů.
3. Příprava zkušebních vzorků pro vybranou biopolymerní matrici a přírodní plnivo.
4. Provedení experimentálních měření vybraných vlastností.
5. Diskuze výsledků, závěr.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

grafy, obrázky, tabulky
cca 50 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery*. Verze knihy: 15. Online: [Code Creator], 2015. ISBN 978-80-88058-66-3.
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: VŠCHT v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [3] MEISSNER, B. a ZILVAR, V. *Fyzika polymerů*. SNTL/ALFA, Praha 1987.
- [4] RITTER, Elizabeth, ed. *Thermoplastic composites: emerging technology, uses and prospects*. New York: Nova Publishers, 2017. ISBN 978-1-5361-0707-4.
- [5] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: Processing and Products*. Elsevier, 2015. ISBN 978-0-323-26698-7.

Vedoucí práce:

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce:

15. listopadu 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

15. května 2022

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědoma toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

1. června 2021

Bc. Michaela Štípková

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá biodegradací a biodegradabilitou plastů. V teoretické části jsou vysvětleny základní pojmy a shrnuty obecné i současné poznatky v oblasti (bio)kompozitů, částicového plniva, biodegradovatelných polymerů včetně stěžejní problematiky této práce – biopolymeru PLA a procesu biodegradace. V úvodu experimentální části je popsán postup zhotovení zkušebních těles ze tří materiálových systémů: neplněného PLA a biokompozitů plněných 20 hm. % mletých rýžových slupek (PLA/RH) a mletou kávovou sedlinou (PLA/SCG). Experiment se dále zabývá hodnocením účinků biodegradace ve sladkovodním prostředí o teplotě 20 °C na vybrané mechanické, strukturní a termické vlastnosti těchto materiálů včetně jejich optických změn v průběhu časové délky experimentu 365 dní. Diskuze výsledků měření je uvedena v závěrečné části práce.

Klíčová slova: biodegradace, biokompozity, polymerní kompozity, přírodní organická plniva, kyselina polylactidová (PLA), rýžové slupky, kávová sedlina

Abstract

This master's thesis deals with biodegradation and biodegradability of plastics. The theoretical part explains the basic terms and summarizes general and current knowledge in the field of (bio)composites, particulate filler, biodegradable polymers, including the key issues of this work – biopolymer PLA and the biodegradation process. In the experimental part, the procedure of making test specimens from three material systems is first described: unfilled PLA and biocomposites filled with 20 wt. % rice husks (PLA / RH) and spent coffee grounds (PLA / SCG). The experiment also deals with the evaluation of the effects of biodegradation in freshwater environment at a temperature of 20 °C on selected mechanical, structural and thermal properties of these materials, including their optical changes during the time of the experiment 365 days. The discussion of the measurement results is given in the final part of the work.

Key words: biodegradation, biocomposites, polymer composites, natural organic fillers, polylactid acid (PLA), rice husks, spent coffee grounds

Poděkování

V prvé řadě bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce prof. Dr. Ing. Petru Lenfeldovi za jeho odborné vedení, hodnotné připomínky, podporu, vstřícné jednání a čas, který mi věnoval při psaní a konzultacích této práce.

Zvláštní poděkování patří Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. a Ing. Jiřímu Habrovi, Ph.D. za jejich obrovskou pomoc, ochotu a čas při realizaci této práce.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	9
1 Úvod.....	11
2 Teoretická část.....	12
2.1 Kompozitní materiály	12
2.1.1 Matrice kompozitu	14
2.1.2 Plnivo v kompozitu	16
2.2 Částicové kompozity	17
2.2.1 Vliv parametrů částicového plniva	18
2.2.2 Vybrané příklady částicového plniva	21
2.3 Biokompozity.....	25
2.4 Bioplasty.....	26
2.5 Biodegradovatelné polymery.....	28
2.5.1 Syntetické oxo-biodegradovatelné polymery	29
2.5.2 Biopolymery	30
2.6 Kyselina polyléčná (PLA)	31
2.6.1 Výroba PLA	31
2.6.2 Vlastnosti PLA	34
2.6.3 Využití PLA	36
2.7 Biodegradace.....	36
2.7.1 Vliv složení a vlastností polymeru na biodegradaci.....	37
2.7.2 Vliv prostředí na biodegradaci.....	37
2.7.3 Průběh biodegradace	38
2.7.4 Metody hodnocení biodegradace	39
2.7.5 Biodegradace PLA.....	41
3 Experimentální část.....	44
3.1 Charakteristika použitých vstupních materiálů.....	44
3.1.1 Použitá matrice PLA.....	45
3.1.2 Použitá přírodní plniva	46
3.2 Příprava zkušebních těles.....	48
3.2.1 Sušení	48
3.2.2 Kompaundace a granulace	49
3.2.3 Vstřikování zkušebních těles	51
3.3 Degradace biokompozitů a biopolymeru PLA.....	53
3.4 Měření vlastností biokompozitů a biopolymeru PLA.....	54
3.4.1 Změna hmotnosti a nasákavost.....	55

3.4.2	Kondicionování zkušebních těles.....	56
3.4.3	Stanovení tahových vlastností.....	57
3.4.4	Stanovení ohybových vlastností.....	58
3.4.5	Stanovení rázové houževnatosti (Charpy).....	60
3.4.6	Stanovení termických a strukturních vlastností (DSC)	61
3.4.7	Studium povrchu a morfologie lomových ploch (SEM).....	66
4	Vyhodnocení a diskuze výsledků měření	67
4.1	Vyhodnocení změny hmotnosti a nasákavosti.....	67
4.2	Vyhodnocení tahových vlastností	68
4.2.1	Modul pružnosti v tahu	68
4.2.2	Mez pevnosti v tahu	70
4.2.3	Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	71
4.3	Vyhodnocení ohybových vlastností	72
4.3.1	Modul pružnosti v ohybu	72
4.3.2	Mez pevnosti v ohybu	73
4.4	Vyhodnocení rázové houževnatosti (Charpy)	74
4.5	Vyhodnocení strukturních a termických změn z DSC analýzy.....	75
4.6	Vyhodnocení vizuálních změn zkušebních těles	79
5	Závěr	84
	Seznam použité literatury	86

Seznam použitých zkratk a symbolů

Symbol	Význam	Jednotky
a_{cU}	rázová houževnatost Charpy zkušebních těles bez vrubu	kJ/m^2
b	šířka zkušebního tělesa	mm
d	nejmenší rozměr částic plniva	mm
E_c	energie potřebná k přeražení zkušebního tělesa	J
E_f	modul pružnosti v ohybu	MPa
E_t	modul pružnosti v tahu	Mpa
h	tloušťka zkušebního tělesa	mm
l	největší rozměr částic plniva	mm
L_0	počáteční měřená délka zkušebních víceúčelových těles	mm
L_t	upínací vzdálenost mezi čelistmi	mm
m	hmotnost	kg, g
MFR	hmotnostní index toku taveniny (z angl. "melt flow rate")	g/10 min
n	počet prvků ve statistickém souboru	-
ORP	oxidačně-redukční potenciál	mV
T_f	teplota viskózního toku	$^{\circ}\text{C}$
T_g	teplota skelného přechodu	$^{\circ}\text{C}$
T_m	teplota tání	$^{\circ}\text{C}$
$T_{p,c}$	teplota primární krystalizace (píková hodnota)	$^{\circ}\text{C}$
$T_{p,m}$	teplota tání (píková hodnota)	$^{\circ}\text{C}$
$T_{p,sc1}$	teplota sekundární (studené) krystalizace	$^{\circ}\text{C}$
$T_{p,sc2}$	teplota sekundární krystalizace před roztavením	$^{\circ}\text{C}$
w_m	hmotnostní podíl matrice v kompozitu	-
x_c	stupeň krystalinity	-
α	hladina významnosti statistického testu	-
ΔH_c	změna měrné entalpie primární krystalizace	J.g^{-1}
ΔH_m	změna měrné entalpie tání	J.g^{-1}
$\Delta H_{m,100}$	změna měrné entalpie plně krystalického materiálu	J.g^{-1}
ΔH_{sc1}	změna měrné entalpie sekundární (studené) krystalizace	J.g^{-1}
ΔH_{sc2}	změna měrné entalpie sekundární krystalizace před roztavením	J.g^{-1}
ϵ_f	deformace ohybem	-
ϵ_{tb}	jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	-
σ_f	napětí v ohybu	MPa
σ_{fM}	mez pevnosti v ohybu	MPa
σ_m	mez pevnosti v tahu	Mpa

Symbol	Význam
AFM	mikroskopie atomárních sil
BP	bioplast
CMC	keramická matrice
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
EUBP	European Bioplastics
LDPE	nízkohustotní polyethylen
MMC	kovová matrice
PA	polyamid
PAI	polyamidimid
PBAT	polybutylen adipát tereftalát
PBS	polybutylen sukcinát
PBSA	polybutylen sukcinát adipát
PBT	polybutylentereftalát
PC	polykarbonát
PCL	polykaprolakton
PDLA	stereoizomer PLA (poly-D-laktid)
PDLLA	stereoizomer PLA (poly-D,L-laktid)
PE	polyetylen
PEA	polyesteramidy
PET	polyethylentereftalát
PHA	polyhydroxyalkanoát
PLA	kyselina polymléčná (z angl. "polylactic acid")
PLA /SCG	biokompozit s PLA matricí a plnivem z kávové sedliny
PLA/RH	biokompozit s PLA matricí a plnivem z rýžových slupek
PLA/WF	biokompozit s PLA matricí a plnivem z dřevěné moučky
PLLA	stereoizomer PLA (poly-L-laktid)
PMC	polymerní matrice
PP	polypropylen
PS	polystyren
PTFE	polytetrafluorethylen
PVA	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
RH	rýžové slupky (z angl. "rice husk")
ROP	polymerizace za otevření kruhů (z angl. "ring-opening polymerization")
SCG	kávová sedlina (z angl. "spent coffee grounds")
SEM	skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
ST	stárnutí; dodatkové číslo udává počet dnů umístění zkušebních těles ve vodě
TDPA	z angl. "Totally Degradable Plastic Aditives"
WF	dřevitá moučka (z angl. "wood flour")

1 Úvod

V současné době jsou při vývoji nových materiálů a produktů kladeny nároky nejen na jejich vlastnosti požadované pro konkrétní účel použití, ale také i na jejich původ, recyklovatelnost a šetrnost k životnímu prostředí. Tento trend je reakcí na jednu z aktuálně největších globálních krizí spočívající v hromadném znečišťování životního prostředí plasty. Celosvětová exponenciálně rostoucí produkce plastů mnohonásobně převyšuje dosavadní schopnosti jejich efektivního zpracování po uplynutí jejich doby životnosti. Dle National Geographic tvoří jednorázové plastové výrobky 40 % ze všech vyprodukovaných plastů a odhaduje se, že jen v mořích skončí každoročně 8 milionů tun plastového odpadu, který představuje obrovskou hrozbu nejen pro vodní ekosystém. Plasty jsou navíc v drtivé většině produkovány z fosilních, tedy neobnovitelných přírodních zdrojů, jejichž zásoby jsou v omezeném množství.

Nejen z těchto důvodů se vývoj a výzkum zaměřuje na biologicky rozložitelné polymery (zejména biopolymery), které by mohly v určitých odvětvích (obalový průmysl, výrobky na jednorázové použití atd.) plně nahradit konvenční plasty z fosilních zdrojů nebo se přinejmenším stát jejich plnohodnotnou alternativou. Hlavním limitujícím faktorem biopolymerů je v současnosti především jejich vysoká cena, kterou lze však snížit např. přidáním levných přírodních materiálů zastávajících v kompozitním systému funkci plniva. Jedním z aktuálně nejpoužívanějších biopolymerů je kyselina polymléčná (PLA). Problémem tohoto biopolymeru však bývá jeho omezená schopnost biologického rozkladu, např. ve vodním prostředí a za teploty nižší než 50 °C čili podmínek běžně se vyskytujících v přírodě. Bylo však zjištěno, že degradační účinky vody na biopolymer PLA lze podstatně zvýšit mj. i přidáním přírodního plniva, který svým hydrofilním charakterem dokáže urychlit absorpci vody i dovnitř materiálu [1].

Diplomová práce se proto zabývá hodnocením časových degradačních účinků sladkovodního prostředí o teplotě 20 °C na vlastnosti biopolymeru PLA a na jeho bázi zhotovených biokompozitů, jejichž plnivem byly vybrané přírodní odpadní produkty. U prvního biokompozitního systému tvořilo plnivo kávová sedlina vznikající jako odpadní produkt při zpracování kávy, která je v současnosti druhá celosvětově nejobchodovanější komodita na burzách [2]. Funkci plniva u druhého biokompozitu zastávaly rýžové slupky, které se řadí mezi vůbec největší zemědělsky produkované odpady na světě.

Hlavním cílem této práce bylo hodnocení vlivu biodegradace v časovém období 365 dní na vybrané vlastnosti zkušebních těles zhotovených z uvedených materiálů. Během této doby byly u těles hodnoceny změny hmotnosti, tahové, ohybové i rázové vlastnosti, termické a strukturní vlastnosti včetně optických změn (povrchu i vnitřní struktury). Dalším cílem této práce bylo zjistit, jak se tyto vlastnosti biopolymeru PLA liší s přidávkou zvolených přírodních částicových plniv a zda tato plniva urychlují jeho degradaci za zvolených testovaných podmínek.

2 Teoretická část

2.1 Kompozitní materiály

Kompozit je obecně materiálový systém skládající se ze dvou nebo více fází (složek) s navzájem výrazně odlišnými vlastnostmi, z nichž aspoň jedna fáze je pevná a fázové rozhraní je makroskopicky rozeznatelné. Na rozdíl od slitin, které jsou také tvořeny minimálně dvěma fázemi, jsou kompozity vždy heterogenní materiály a vznikají mísením či spojováním jednotlivých složek, nikoliv fázovými přeměnami jako v případě slitin např. při jejich tuhnutí [3].

Složky v kompozitních materiálech lze podle jejich funkce a vlastností rozdělit na **plnivo** a **matrici**. Plnivo bývá zpravidla nespojitá fáze v kompozitu, ve kterém zastává často vyztužující funkci. V těchto případech, kdy plnivo vykazuje výrazně vyšší mechanické hodnoty (pevnost, tvrdost, tuhost apod.) než matrice, se plnivo rovněž označuje pod pojmem **výztuž**. Oproti tomu spojitá a poddajnější matrice slouží jako pojivo a přenašeč vnějšího napětí do výztuže, která v případě vláken vykazuje až o dva řády vyšší pevnost a tuhost než matrice [4].

Vhodným výběrem, objemovým nebo hmotnostním poměrem a způsobem spojení fází (plniva a matrice) mohou vznikat kompozitní systémy vykazující jedinečné vlastnosti, kterých nelze dosáhnout ani pouhým sečtením vlastností jednotlivých složek. Dochází tím k tzv. **synergickému efektu**, který je pro kompozitní materiály charakteristický. Tento synergismus lze pozorovat např. u spousty přírodních kompozitních struktur (dřevo, kosti, včelí plástve, lastury apod.), které tu existují už několik milionů let [5, 6]. Důležitým předpokladem pro správnou funkci kompozitu je však jeho dostatečná mezifázová adheze a požadované deformačně – napěťové charakteristiky, které předurčují výsledné vlastnosti a kvalitu celého kompozitního systému [7].

Dle současného chápání pojmu „kompozity“ se do této skupiny řadí takové vícesložkové materiály, u kterých se vlastnosti matrice a plniva navzájem výrazně liší po mechanické, chemické i fyzikální stránce a zároveň je objemový podíl plniva v kompozitu více než 5 % (výjimkou jsou nanokompozity). Jako kompozity se tedy neoznačují např. polymerní materiály s přidáním částicemi elastomerů (za účelem zlepšení houževnatosti) nebo obsahující malé množství tuhých barviv či jiných aditiv [8].

Kompozitní systémy zpravidla vykazují relativně vysokou houževnatost, odolnost korozi a opotřebení. V porovnání s ostatními materiály se vyjímají především z hlediska tzv. měrných vlastností, tedy hodnot vztažených na jednotku hmotnosti. Z tohoto pohledu pak kompozity často svými vlastnostmi (pevnost, hmotnost, tuhost aj.) převyšují většinu ostatních materiálů a lze tedy říci, že se jedná o materiály s nejefektivnějším využitím hmoty. Další nespornou předností kompozitů je možnost navrhování a optimalizování jejich vlastností dle cílových požadavků.

Jako hlavní nedostatky kompozitů lze obecně zmínit např. poměrně vysoké náklady na jejich výrobu a použité materiály, omezenou možnost oprav, či komplikovaný způsob recyklace.

Kompozitní materiály je možné klasifikovat dle různých hledisek, z nichž některé jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1 Různá hlediska dělení kompozitů [7]

Různá hlediska dělení kompozitů		
Původ	– přírodní (dřevo, kosti, ...) – syntetický (železobeton, sklolaminát, ...)	
Z hlediska matrice		
Typ materiálu matrice	Dle chemické podstaty: a) kovová (Al, Ag, Fe apod.) b) nekovová – anorganická – keramické materiály, skla, C apod. – organická – polymery (př. polyestery, epoxidy)	Dle původu: a) přírodní – př. polymery z přírodních obnovitelných zdrojů (biopolymery) b) syntetická – př. polymery z fosilních zdrojů (PP, PE,PA apod.)
Z hlediska plniva		
Typ materiálu plniva	Dle chemické podstaty: a) kovové (W, Fe, Ti apod.) b) nekovové – anorganické – jíly, minerály, sklo, apod. – organické – aramidová, PA vlákna apod.	Dle původu: a) přírodní – celulóza, juta, jíl, len, apod. b) syntetické – aramidová, skleněná, kevlarová, uhlíková vlákna apod.
Tvar plniva	– jednodimenzionální (1D) – jehlice, vlákna, whiskery,... – dvojdimenzionální (2D) – lupínky, destičky,... – třídimeznionální (3D) – sférické, eliptické částice,...	
Orientace plniva	– orientované (usměrněné uspořádání plniva) – neorientované (nahodilé uspořádání plniva)	
Velikost plniva	– nanokompozity (velikost částic v řádech nm) – mikrokompozity (velikost částic v řádech μm) – kompozity s krátkými vlákny – kompozity s dlouhými vlákny – kompozity s nekonečnými vlákny/textilní výztuží	

2.1.1 Matrice kompozitu

Matrice je spojitá složka kompozitu, která udržuje jeho požadovaný tvar a slouží především jako pojivo a ochrana plniva před vnějšími účinky okolního prostředí (koroze, mechanické poškození apod.). Zároveň zajišťuje případnou orientaci plniva i její homogenní distribuci v kompozitu, čímž snižuje riziko spojitého šíření trhliny. Úkolem matrice je rovněž rovnoměrně přenášet vnější zatížení na výztuž. Kromě toho by měla vykazovat i dostatečnou poddajnost a pružnost, aby nedošlo k jejímu porušení dříve, než k tomu nastane u plniva.

Těmto výše uvedeným požadovaným vlastnostem nejlépe vyhovuje polymerní (PMC), kovová (MMC), popř. keramická matrice (CMC). Vzhledem k zaměření této práce, bude dále věnována pozornost pouze polymerní matici, která je díky svým vlastnostem nejčastěji využívaným materiálem pro matrice kompozitů [8].

Polymerní matrice

U kompozitních materiálů se nejčastěji využívá matrice polymerní, a to zejména kvůli její relativní vysoké poddajnosti, houževnatosti a nízké hustotě ve srovnání s ostatními materiály [9]. V zásadě se jedná o **termoplasty** nebo **reaktoplasty** a v menší míře také **elastomery**, z nichž každá skupina má své specifické vlastnosti, které je nutné znát a respektovat pro daný účel použití.

a) Termoplastová matrice

Za normálních okolních podmínek jsou termoplasty v pevném stavu. Při zahřátí nad teplotu tání (T_m) u semikrystalických, popř. teplotu viskózního toku (T_f) u amorfních termoplastů, přecházejí pozvolna do tekuté fáze, tzv. taveniny. V tomto stavu se termoplasty mohou dále tvarovat běžnými zpracovatelskými technologiemi. Na rozdíl od reaktoplastů lze však tento proces teoreticky neomezeně opakovat čili termoplasty znovu roztavovat a dodatečně zpracovávat. S tím souvisí i jejich možnost opětovného použití nebo recyklace. Matrice z termoplastů bývá oproti reaktoplastové zpravidla houževnatější a vyniká odolností proti opotřebení. Díky kratšímu (řádově minuty) a jednoduššímu výrobnímu procesu, zejména kvůli absenci vytvrzování, bývá termoplastová matrice i cenově dostupnější (o 25 – 80 %) [3, 8].

Na druhou stranu, termoplasty vykazují poměrně vysokou viskozitu (i po jejich roztavení) v porovnání s nevytvrzenými reaktoplasty, a tudíž vzniká riziko nedostatečného smáčení a prosycení plniva kompozitu. Kvůli možnosti opakovatelného roztavení termoplastů nelze kompozity s takovou maticí použít u aplikací za zvýšených teplot, jelikož by došlo k jejich měknutí, popř. roztavení. Kromě nejlevnější polypropylenové (PP) a polyetylenové (PE) matrice se používají rovněž materiály jako polykarbonát (PC), polyamidy (PA), polyimidy (PI), polyamidimidy (PAI), ale třeba i tavitelné kopolymery polytetrafluorethylenu (PTFE) a mnoho dalších [8].

b) Reaktoplastová matrice

U kompozitních systémů s polymerní matricí se v největší míře využívá matrice z reaktoplastů. Reaktoplasty bývají za běžných okolních podmínek tekuté a v nízkomolekulárním stavu. Díky tomu snadněji pronikají a smáčejí nosné části kompozitu (především dlouhá vyztužující vlákna a struktury) v porovnání s termoplasty. Do pevné formy se reaktoplast přemění až po jeho vytvrzení (při působení záření, teploty, tlaku či katalyzátorů), při kterém se v materiálu vytvoří prostorově zesítená struktura. Tento proces je nevratný a vytvrzený reaktoplast se již nedá dále tvarovat či opětovně roztavit, protože jeho zesítenou strukturu už nelze rozrušit. Na stupni a způsobu zesítení závisí i celá řada vlastností, zejména tuhost. Vytvrzená reaktoplastová matrice za zvýšených teplot neměkne a v porovnání s termoplastovou matricí bývá obvykle pevnější, tvrdší, chemicky odolnější a vykazuje větší rozměrovou stabilitu. Proces vytvrzování je však poměrně složitý a je ovlivněn použitými vytvrzovacími prostředky a zvolenými parametry. Z tohoto důvodu je doba výroby reaktoplastů (řádově až hodiny) oproti termoplastům (řádově minuty) podstatně delší. Jelikož reaktoplastovou matrici nelze opakovaně převést do kapalného stavu, jsou způsoby opětovného použití reaktoplastů i jejich recyklace značně omezené [9].

Do skupiny reaktoplastových matric patří celá řada různých pryskyřic, z nichž nejčastěji se jedná o pryskyřici epoxidovou, dále např. polyesterovou, fenolickou, vinylesterovou aj. Výběr matrice závisí především na jejích vlastnostech, a to zejména z hlediska chemické odolnosti, hořlavosti, dobré tepelné odolnosti, zdravotní nezávadnosti apod. V kombinaci s vláknovou vyztuží v podobě např. uhlíkových či aramidových vláken jsou tyto materiály nejrozšířenějšími konstrukčními kompozity [8].

c) Elastomerová matrice

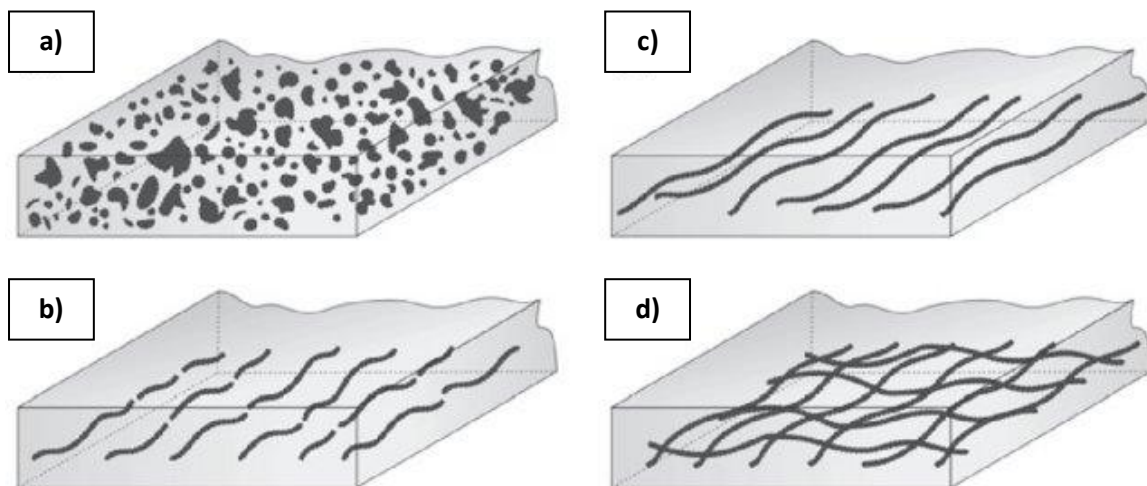
Elastomery vznikají tzv. **vulkanizací** (řádkým zesítením) kaučuků. Matrice se vyznačují svojí nízkou tuhostí a vysokou pružností (elasticitou). Za běžných okolních podmínek se elastomery nacházejí ve stavu vysoko nad jejich teplotou zesítnění (T_g). Proto již při působení malých sil vykazují značné deformace (v tahu i více než 500 %), aniž by došlo k porušení materiálu, přičemž tyto deformace jsou z velké části elastické (vratné) [10]. Na rozdíl od kompozitů s reaktoplastovou matricí dokážou ty z elastomeru pohltit větší množství mechanické energie a vyznačují se vyšší rázovou houževnatostí. Toho se hojně využívá u dílů se zvýšenou odolností proti nárazu či u konstrukčních ohebných výrobků [9].

2.1.2 Plnivo v kompozitu

Nosná, nespojitá část kompozitu se nazývá plnivo. Plnivo obecně vykazuje určité parametry žádoucí pro danou aplikaci, avšak jeho samostatné použití limitují jeho jiné, nepříznivé vlastnosti. Ty by měly být v ideálním případě kompenzovány vhodnou kombinací a výběrem matrice. Plnivo v kompozitu většinou plní funkci vyztužující a v těchto případech se potom označuje i pod pojmem výztuž. U té jsou zpravidla žádoucí vyšší hodnoty pevnosti a tuhosti (zejména u vláknových kompozitů), než vykazuje matrice. Výjimkou jsou kompozity obsahující např. měkčí kaučukové částice nebo vzduch. Plnivo se však do kompozitních systémů může přidávat i za jinými než vyztužujícími účely, např. s cílem zvýšit korozní odolnost, ovlivnit elektrickou a tepelnou vodivost, snížit cenu kompozitu apod.

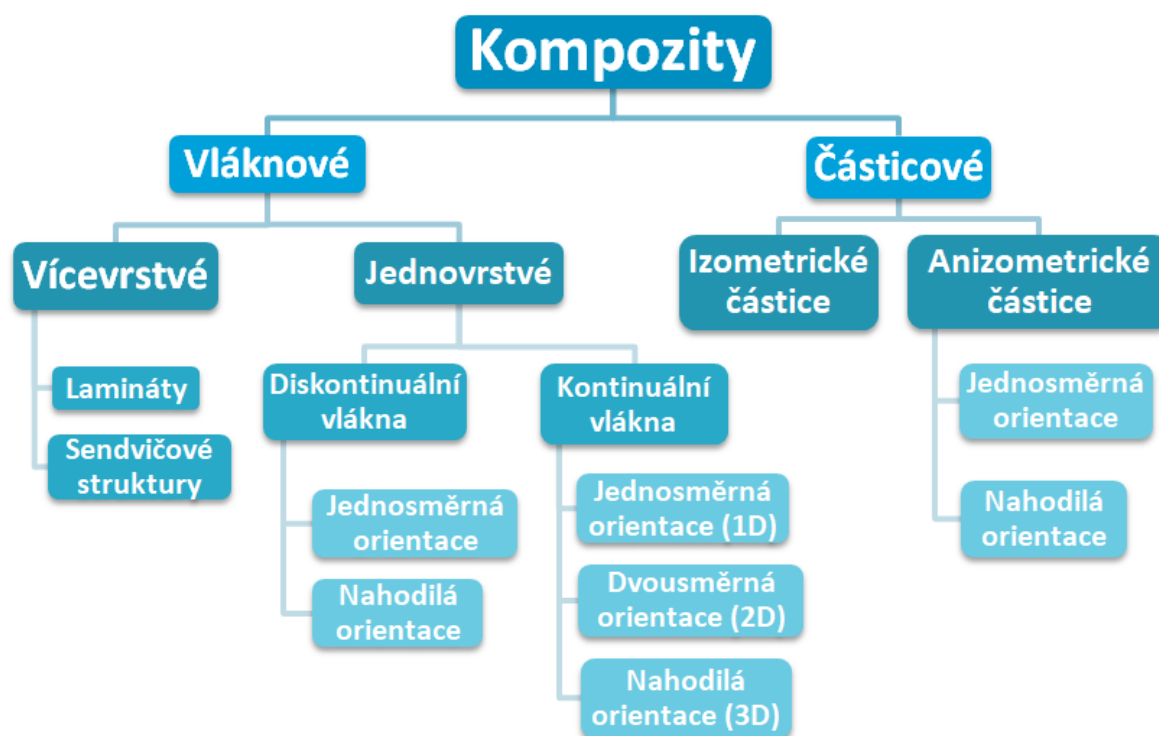
Výsledné vlastnosti kompozitu ovlivňuje z pohledu plniva (kromě volby materiálu) zejména koncentrace, orientace, velikost a geometrický tvar jednotlivých elementů. Volbou typu a orientace plniva lze ovlivňovat i izotropní (popř. anizotropní) charakter kompozitu, tedy jeho vlastnosti v různých směrech.

Kompozity se nejčastěji rozlišují z hlediska plniva a morfologie jeho elementů na dvě velké skupiny: **částicové** a **vláknové kompozity** (obr. 1). V některých zdrojích [11] je uvedena ještě třetí skupina – **strukturní kompozity**, což je pouze jiné označení pro vícevrstvé kompozity, jak zobrazuje podrobnější schematické rozdělení kompozitů na obr. 2. Geometrický tvar plniva se určuje pomocí zavedeného parametru, tzv. *štíhlostního poměru*, definovaného jako poměr největšího (l) a nejmenšího rozměru částice (d).



Obr. 1 Příklady kompozitů z hlediska geometrického tvaru plniva [12]:

- a)** částicový, **b)** s krátkými (diskontinuálními) vlákny,
- c)** s dlouhými vlákny s jednosměrnou orientací vláken,
- d)** s dlouhými vlákny s dvousměrnou orientací vláken



Obr. 2 Rozdělení kompozitů z hlediska geometrického tvaru plniva [13]

Vzhledem k obrovskému množství druhů kompozitů bude v textu diplomové práce věnována pozornost především částicovým kompozitům, které jsou zároveň i předmětem zkoumání v experimentální části této práce.

2.2 Částicové kompozity

Termínem „částicové kompozity“ se označují materiály zpravidla s polymerní matricí obsahující částicové plnivo, které může nabývat různých tvarů a bývá většinou anorganického charakteru. Pro částicové plnivo je většinou typické, že ani jeden z jeho rozměrů značně nepřevládá nad ostatními a hodnota zavedeného štíhlostního poměru (l/d) se obvykle pohybuje v řádech jednotek nebo desítek. Zvláštním případem jsou whiskery, u kterých je tento poměr výrazně vyšší (> 200).

Vložením částicového plniva (např. jílu, dřevitá moučka, slída, talek apod.) do polymerní matrice se obecně sníží tekutost taveniny, zároveň však může dojít ke zvýšení hodnot mechanických vlastností (tvrdost, odolnost proti opotřebení) a rozměrové stability výsledného kompozitu [14]. Nutno však podotknout, že částicové plnivo v kompozitu zpravidla nedosahuje tak vysokých pevnostních a tuhostních účinků jako při použití vlákenné výztuže a často se v kompozitních systémech používá za jinými účely (např. zvýšení tvarové stability za tepla, chemické odolnosti, optických vlastností, elektrické a tepelné vodivosti nebo snížení ceny

produktu apod.) [8]. Oproti vlákněným kompozitům, kde matrice vykonává ochrannou funkci výztuže a přenáší na ni vnější namáhání, u částicových kompozitů se matrice stává nositelem mechanických, fyzikálních i chemických vlastností. Nositelem tuhosti u částicových kompozitů je tedy jak plnivo, tak i matrice [15].

2.2.1 Vliv parametrů částicového plniva

Bez ohledu na druh materiálu mají na výsledné vlastnosti částicového kompozitu zásadní vliv parametry plniva jako velikost, tvar, distribuce a množství částic [14]:

a) Velikost částic

Velikost plniva ovlivňuje především pevnost a rázovou houževnatost kompozitů. Rozměry částic se pohybují zpravidla v řádech jednotek až desítek mikrometrů (μm), ale např. mletá minerální plniva mohou dosahovat velikosti i několika stovek μm . Naopak u nanoplنiva musí být aspoň jeden z rozměrů částic v řádech nanometrů (nm). V technické praxi je možno se setkat s částicovými plnivy velkými i několik milimetrů (mm), a to především v případech, kdy není kladen důraz na mechanické vlastnosti, nýbrž na snížení ceny kompozitu [16].

Důležitým aspektem u částic je i poměr jejich povrchu a objemu. Malé částice (především nanočástice) vykazují větší poměr své plochy povrchu a objemu než velké částice a díky tomu dochází i k mnohem lepší adhezi s matricí. V důsledku této adheze jsou výsledné kompozity pevnější a odolnější vůči vzniku a šíření trhlin (tento efekt však zpravidla není v porovnání s vláknovou výztuží tak výrazný). U příliš malých rozměrů plniva může vzniknout vyšší riziko nerovnoměrného rozptýlení částic v matrici. Naopak příliš velké částice se stávají spíše nežádoucími koncentratory napětí, které se projeví mj. poklesem mechanických vlastností (pevnosti, rázové houževnatosti apod.) [14, 16].

Zvláštní skupinu kompozitů tvoří **nanokompozity**, u kterých je aspoň jeden z rozměrů plniva ve velikosti jednotek či desítek nanometrů. Velikost částic se tak řádově blíží velikosti molekuly termoplastické matrice, čímž dochází k velmi blízkému spojení na fázovém rozhraní plnivo-matrice. Nanokompozity vykazují vynikající mechanické vlastnosti, které se výrazně liší v porovnání s **mikrokompozity**, a to už při nízkém obsahu nanočástic (obvykle 3 – 7 obj. %). Díky velkému vzájemnému poměru povrchu a objemu nanočástic totiž vykazují mnohonásobně větší povrch (a tedy i adhezi) na fázovém rozhraní plnivo-matrice než mikročástice. Nejčastějším plnivem nanokompozitů bývají vrstevnaté jíly (např. montmorillonit) [16].


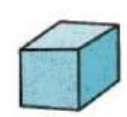



Pro praktické určení velikosti částic se používají různé metody (např. laserové metody, prosévání). Vzhledem k často velmi rozdílné distribuci velikosti a tvarů částic (zejména u těch nepravidelných) může být však určení správných parametrů částic problematické.

b) Tvar částic

Významný vliv nejen na mechanické vlastnosti (tuhost, pevnost, rázová houževnatost), ale i na reologii částicových kompozitů, má morfologie plniva. Částice mohou být pravidelné (kulovité, destičkovité, jehlicové útvary apod., viz tab. 2) i nepravidelné a jejich tvar se nejčastěji stanovuje pomocí skenovací nebo transmisní elektronové mikroskopie. Morfologie částic je dána štíhlostním poměrem, neboli podílem největšího a nejmenšího rozměru částice. Z hlediska převládajícího rozměru v prostoru lze rozlišovat částice rovněž na:

- **jednodimenzionální (1D)**
- **dvoudimenzionální (2D)**
- **třídimeznionální (3D)**

Tab. 2 Morfologie částic plniva (popř. vláken) v kompozitech [17]

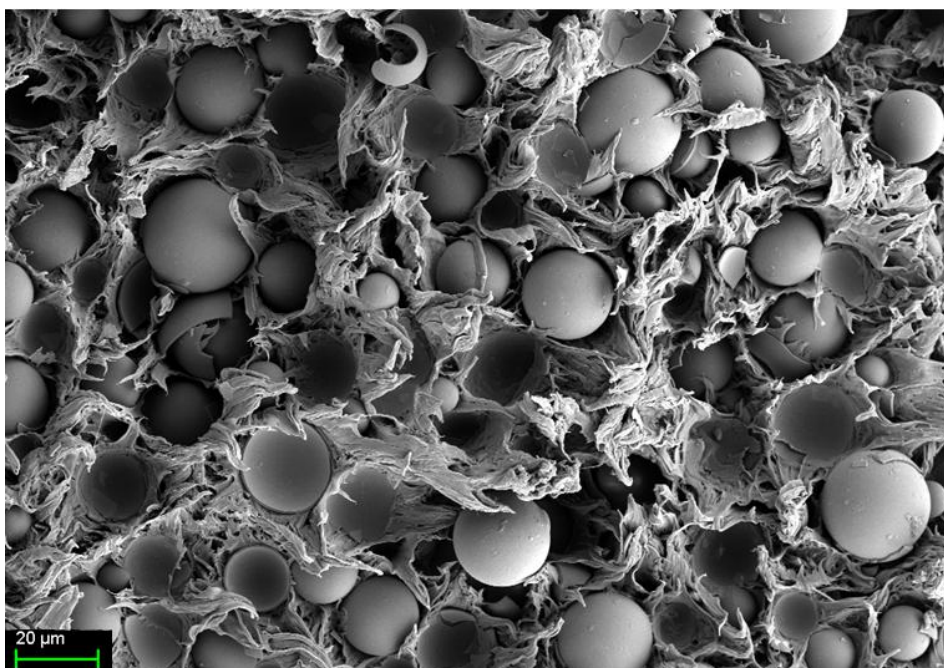
Tvar					
Štíhlostní poměr	1	1	5 ÷ 100	< 20	20 ÷ 200
Dimenze	3D	3D	2D	1D	1D
Příklady materiálů	Skleněné mikrokuličky Mikromletý vápenec	CaCO ₃ Živec	Talek Slída Jíl Grafit	Wollastonit Tremolit	Skleněná vl. Uhlíková vl. Celulózová vl.

Kulovité částice (např. skleněné mikrokuličky, viz obr. 3) se dále mohou rozlišovat na plné a duté. Obecně snižují náchylnost ke koncentraci napětí, a tedy i ke vzniku trhlin v porovnání s nesférickými částicemi. Kvůli minimálnímu poměru povrchu a objemu kulovitých částic však vykazují výsledné kompozity nejmenší nárůst mechanických vlastností v porovnání s ostatními částicovými plnivy. **Jehlice** (př. tremolit) mají oproti kulovitým částicím větší plochu při zachování stejného objemu. Ve směru orientace částic lze dosáhnout poměrně vysokého vyztužení, naopak ve směru kolmém je vyztužující efekt relativně nízký. Na základě výsledků porovnání mechanických vlastností kompozitních systémů s různými tvary částic dosahují největšího vyztužujícího efektu **destičkovité** (někdy též i **listové**) **částice** (např. slída a jíly), jelikož vykazují největší poměr povrchu a objemu částic [14, 16].

c) Distribuce částic

Pro dosažení maximálního účinku plniva v kompozitu musí být částice v matrici pokud možno rovnoměrně rozptýleny (obr. 3). Toho se obvykle docílí kontrolovaným přidáváním plniv během kompaundace taveniny ve dvoušnekovém extrudéru nebo v dávkovém míchacím zařízení s vysokou intenzitou. Nehomogenní rozmístění částic může být detekováno zběžnou vizuální kontrolou, ale častěji se zjišťuje pomocí mikroskopických zařízení.

Homogenní distribuce je důležitá jednak z pohledu izotropie vlastností kompozitu, jednak i z důvodu značného poklesu rizika rozvoje plastických deformací. Rovnoměrné rozptýlení částic zároveň zvyšuje i mez kluzu, pevnosti a tvrdost kompozitů. Při nerovnoměrné distribuci dochází (i při malém množství částic v matrici) ke snížení soudržnosti i poklesu pevnosti kompozitu, a to dokonce i oproti původní samotné matrici [14].



Obr. 3 Částicový kompozit se skleněnými mikrokuličkami

d) Množství částic

Důležitým aspektem, mající dopad na vlastnosti kompozitních materiálů, je i množství obsaženého plniva. Rostoucí obsah částic může mít pozitivní vliv na požadované, především mechanické vlastnosti, avšak obvykle jen do určité koncentrace. Příliš vysoké množství částic vede zpravidla naopak k prudkému poklesu těchto žádaných vlastností. Poměrný obsah částic se proto pohybuje v širokém rozmezí, od koncentrací méně než 1 hm. % až po 60 a více hm. % [16].

2.2.2 Vybrané příklady částicového plniva

V průmyslové praxi se nejčastěji používají částicová plniva anorganická – oxidy křemíku, skleněné kuličky (0,005 – 0,5 mm), minerální plniva na bázi hlinitokřemičitanů (talek, kaolin, slída) nebo na bázi uhličitanů (vápenec). Z organických částicových plniv lze zmínit např. mleté přírodní odpadní suroviny (dřevitá moučka, kávová sedlina, rýžové slupky a jiné materiály biologického původu, viz obr. 4).



Obr. 4 Příklady přírodních organických částicových plniv [18]

Přírodní plniva nacházejí stále častěji využití především u biokompozitů (kap. 2.3) kvůli jejich biologickému původu, schopnosti biodegradace a nízké energetické náročnosti při jejich výrobě. V poslední době, kdy se čím dál častěji klade důraz na udržitelnost, ekologii a snížení cen výrobků, je snaha stále častěji využívat jako plnivo přírodní obnovitelné zdroje (např. biomasa, živočišné produkty) včetně odpadních produktů, které mají zatím jen relativně malé ekonomické využití (vzhledem k jejich vyprodukovanému množství), např. kávová sedlina, rýžové slupky apod.

Přírodní plniva se navíc vyznačují svou zdravotní nezávadností, nízkou hustotou a tvoří kompozity s relativně vyhovujícími mechanickými vlastnostmi (obecně však s podstatně nižšími hodnotami než u vláknových a syntetických plniv). Nízká cena a dobrá dostupnost přírodních plniv navíc snižují i konečnou cenu kompozitu. V porovnání se syntetickými plnivy vykazují dále i menší abrazivní účinky, což zvyšuje i životnost strojů a zařízení použitých ke zpracování [19, 20].

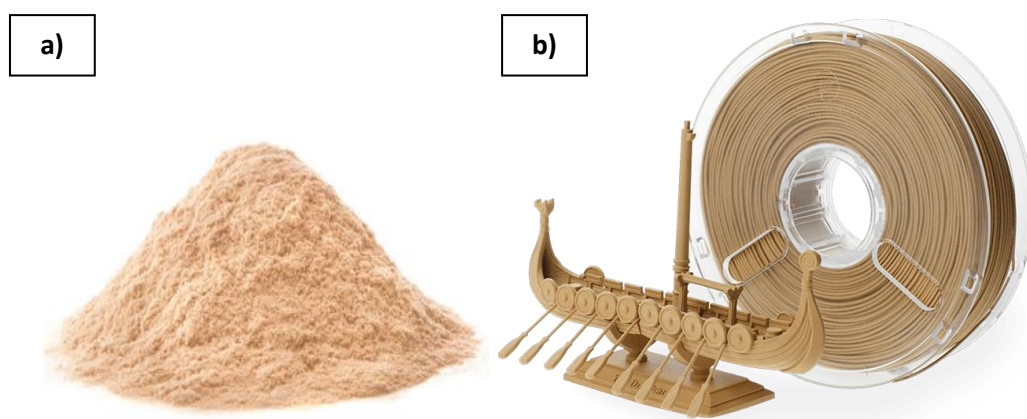
Podstatnou nevýhodou přírodních plniv je jejich vysoký příjem vlhkosti, jejíž odstranění může být často velmi obtížné. Nedostatečné vysušení vede při následném zpracování s polymerem k dalším problémům (ztráta molární hmotnosti polymeru, povrchové defekty na vstřikovaných výrobcích, hydrolytický rozklad u určitých polymerů a s ním související prudká změna vlastností výrobků apod.). Dalšími nedostatky přírodních plniv bývají menší rozměrová stabilita, náchylnost k oxidační degradaci či obtížná reprodukovatelnost jejich vlastností, které

výrazně závisí na mnoha faktorech – např. okolní klimatické prostředí, podmínky pěstování a stáří výchozích zemědělských plodin [19, 20].

Vzhledem k experimentální části této práce jsou dále blíže popsána pouze vybraná organická částicová plniva, která mají potenciální využití v kompozitních strukturách na bázi PLA.

- **Dřevitá moučka (WF)**

Dřevitá moučka (angl. *wood flour* – WF, obr. 5a) je rozmělněná forma dřevní hmoty (o velikosti 0,01 – 1 mm), která se získává jako vedlejší produkt ve dřevozpracujícím průmyslu. Využívá se jako plnivo především s cílem zachování dřevitého vzhledu výsledného produktu při současném potlačení nežádoucích vlastností dřeva (plísň, nasákavost, změna tvarů aj.) [10]. Dřevitá moučka v kombinaci s matricí PLA se v současnosti často využívá i ve formě tiskových strun pro výrobu 3D tištěných výrobků (obr. 5b).



Obr. 5 a) Dřevitá moučka b) Tisková struna a finální výrobek z 3D tisku (PLA/WF) [21]

- **Rýžové slupky (RH)**

Rýže tvoří hlavní zdroj potravy pro miliardy lidí a její odpadní produkt ve formě rýžových slupek (angl. *rice husk* – RH, viz obr. 6a), separovaný během mlecího procesu, patří k největším zemědělsky produkováným odpadům vůbec. Rýžové slupky tvoří přibližně 20 % hmotnosti rýže a odhaduje se, že pouze v Malajsii s rozlohou rýžových polí přibližně 680 000 ha je každoročně vyprodukováno kolem 840 milionů tun tohoto odpadu [22].

Chemické složení rýžových slupek se může lišit v závislosti na mnoha podmínkách (klima, geografie, období sklizně apod.). V průměru se však udává následující hmotnostní složení sušiny rýžových slupek: celulóza (25 – 35 %), hemicelulóza (18 - 21 %), lignin (26 – 31 %), SiO₂ (15 – 27 %) a zbytkové množství (2 %) ostatních organických látek. V porovnání s ostatními zemědělsky vyprodukovanými plodinami obsahují rýžové slupky nízký obsah vlhkosti (8 %) [23]. Vysoké množství oxidu křemičitého (SiO₂), tvořícího až 95 % z nespalitelných zbytků, zapříčiňuje relativně pomalý rozklad rýžových slupek [18]. Dle závěru několika studií [24, 25] lze však SiO₂ obsažený v rýžových slupkách využít jako nukleační činidlo u semikrystalických polymerů.

Rýžové slupky lze použít kvůli jejich vysoké výhřevnosti jako palivo, avšak kvůli unikajícím toxickým plynům a velkému množství vzniklého popela není tento způsob využití příliš vhodný. Aplikaci s vyšším potenciálem nabízí oblast stavebnictví, kde se slupky v některých případech používají jako náhrada cementu nebo jako izolační materiál. I když jsou některé rýžové slupky přetvořeny do komerčního produktu, stále je jejich uplatnění v průmyslovém měřítku značně omezené. Mnoho výzkumů se proto zaměřuje na jejich využití jako plniva v kompozitech [22].

Použitím polymerní matrice v kombinaci s rýžovými slupkami lze obecně dosáhnout určitých žádaných vlastností výsledného kompozitu - nízká hustota, vysoká tuhost, ovlivnění chemických, tepelných a fyzikálních vlastností, biodegradabilita, odolnost proti povětrnostním vlivům či snížení ceny produktu. Na druhou stranu s vyšším obsahem rýžových slupek dochází ke snižování pevnosti kompozitů, což je často způsobeno i nedostatečnou adhezí mezi matricí a plnivem, jejíž dosažení bývá problematické. Oproti kompozitům na bázi dřeva vykazují polymery plněné RH větší rozměrovou stabilitu při vystavení vyšší vlhkosti, či odolnost proti napadení škůdci. Z těchto důvodů roste využití těchto kompozitů především ve stavebnictví, v potravinářském průmyslu (obr. 6b) či v automotive (dveřní panely, obložení) [22].



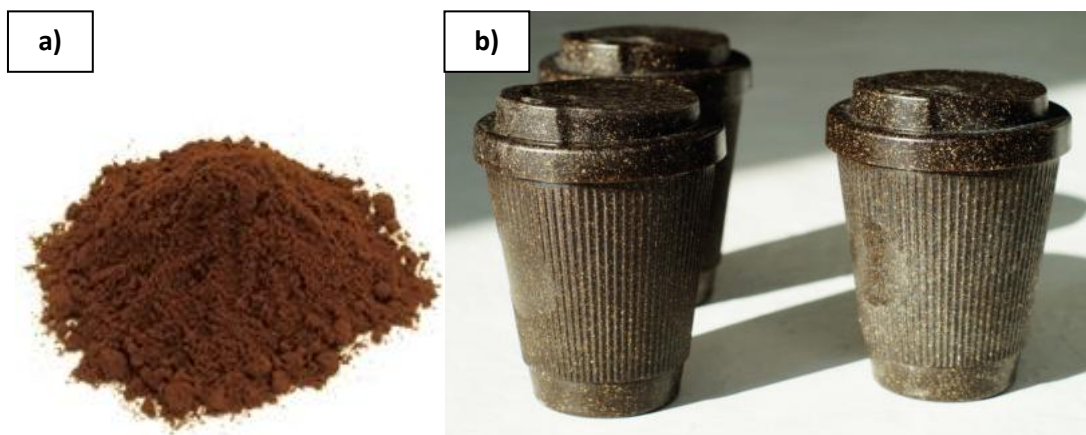
Obr. 6 a) Rýžové slupky **b)** Produkty z kompozitu s plnivem z mletých rýžových slupek [26, 27]

- **Káвовá sedlina (SCG)**

Káвовá sedlina (angl. *spent coffee grounds* – SCG, viz obr. 7a) vzniká jako biologický pevný zbytek v průběhu zpracování kávy a představuje největší vedlejší odpadní produkt v procesu její přípravy [28]. Celosvětová produkce SCG je odhadem 6,5 milionů tun, přičemž tato produkce každoročně stoupá. Na základě některých studií (Mussatto *et al.*, 2011; Tokimoto *et al.*, 2005) bylo zjištěno, že na každý vyprodukovaný 1 kg instantní kávy připadají přibližně 2 kg kávové sedliny v mokrému stavu. Při takto velkém vyprodukovaném množství SCG se logicky nabízí otázka jejího dalšího opětovného využití, kterým by se zmírnily její ekonomické i environmentální dopady.

Složení kávové sedliny (jako u většiny biologických produktů) se může do jisté míry odlišovat v závislosti na široké škále ovlivňujících faktorů (podmínky růstu kávovníku, metody

pražení či druh kávy apod.), avšak na základě různých provedených studií [29] nejsou tyto rozdíly až tak markantní. Kávová sedlina je z největší míry tvořena celulórou a hemicelulórou, které tvoří dohromady polovinu hmotnosti její sušiny, dále obsahuje lignin (20%), proteiny (6 – 15%) a v neposlední řadě i oleje (obsažené dle některých studií i více než z 15 %). V menší míře jsou dále potom zastoupeny antioxidanty, fenolická kyselina, kofein, třísloviny apod. [30].



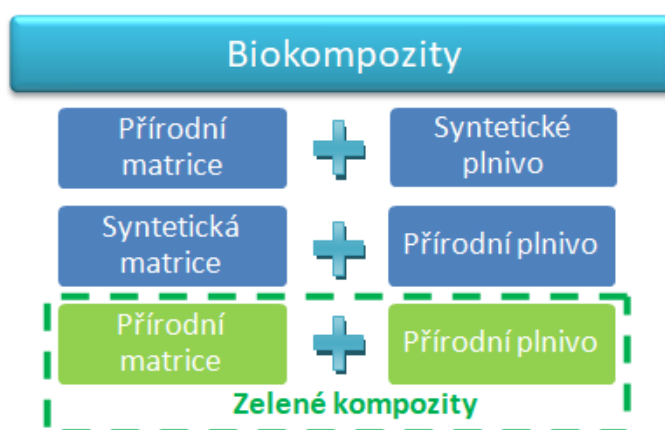
Obr. 7 a) Kávová sedlina **b)** Produkt z kompozitu s plnivem z kávové sedliny [31]

Kávová sedlina představuje obrovské množství odpadu, který zatím nemá v dostatečné míře praktické využití. Na rozdíl od mnoha jiných biologických odpadů, které se využívají pro účely kompostování, se ukázalo přímé použití kávové sedliny do půdy pro řadu rostlin spíše jako škodlivé (kvůli jejímu vysokému poměru C/N, obsahu fenolu a kyselému charakteru), a proto se velmi často ukládá na skládkách [30]. Přesto je však kávová sedlina kvůli svým obsaženým látkám hodnotnou surovinou pro další využití. Většina vlastností, procesů a aplikací SCG je však prokázána zatím jen v laboratorním měřítku, čili prozatím vzdálených od komerčního, průmyslového využití. Kromě oblastí jako zdravotnictví, kosmetika nebo výzkum nových materiálů bylo provedeno nespočet studií zkoumajících využití kávové sedliny např. jako zdroje cukrů/energie [32] nebo za účelem výroby obnovitelných biopaliv [33], a to díky jejímu vysokému obsahu sacharidů. V posledních letech se stále častěji provádí výzkumy kávové sedliny a jejích účinků v souvislosti s plasty a kompozity (obr. 7b). Bylo např. zjištěno, že SCG může v kompozitech působit jako vnitřní mazivo nebo jako změkčovadlo (plastifikátor) jednotlivých složek, což může vést ke zlepšení procesu kompaundace [34].

Ve studii vedeným Wu *et. al.*, který použil SCG jako plnivo do PP, byl prokázán pozitivní efekt výsledného kompozitu na odolnost proti vodě. Navíc se extrahováním olejů z SCG před jejím použitím v kompozitu zlepšila i mezifázová adheze a mechanicko-tepelné vlastnosti. Wu rovněž zkoumal vliv SCG v kompozitu s PLA matricí: PLA roubovaný anhydridem kyseliny maleinové a zesíťžený SCG způsobily zlepšení mechanických vlastností a zároveň došlo i ke snížení viskozity u taveniny, což znamená pozitivní efekt pro její zpracovatelnost (např. vstřikováním). Tyto kompozity navíc vykazovaly vyšší voděodolnost a byly biodegradovatelné [30].

2.3 Biokompozity

V případě, že je u kompozitu aspoň jedna složka (matrice/plnivo) založena na obnovitelných přírodních zdrojích, označuje se tento kompozit také termínem biokompozit (viz obr. 8). Mohou to být tedy jednak kompozitní struktury tvořené syntetickou matricí (např. PE, PP) a přírodním plnivem (např. lněná nebo celulózová vlákna) nebo naopak s matricí z přírodních obnovitelných zdrojů (zpravidla biopolymerní) plněnou syntetickým plnivem (např. uhlíková nebo skelná vlákna).



Obr. 8 Rozdělení biokompozitů

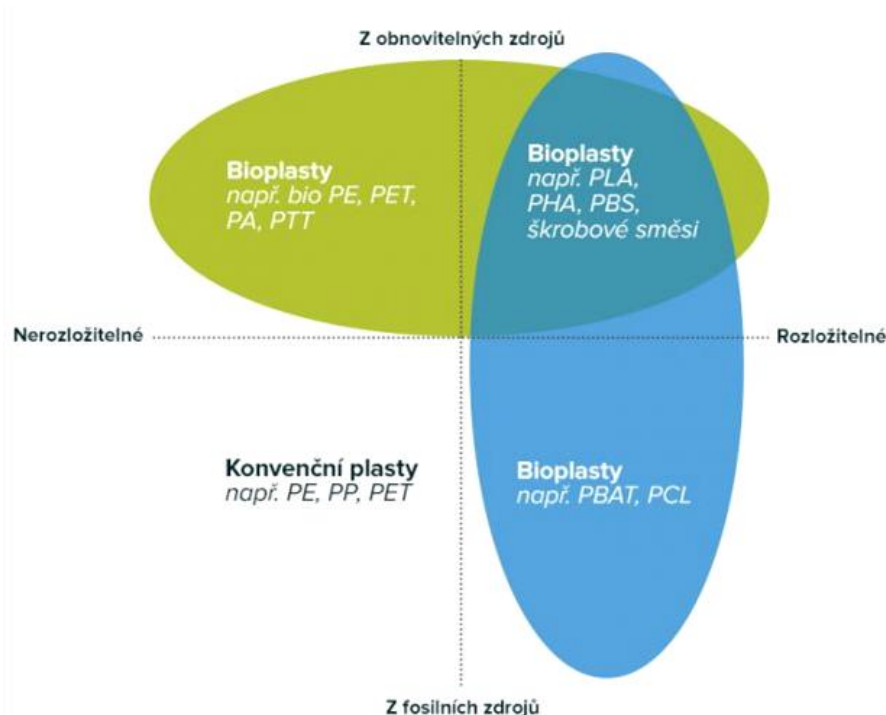
V posledních letech se však stále častěji zaměřuje pozornost a výzkum na takové biokompozity, které by byly plně biologicky rozložitelné a založené zcela na přírodních obnovitelných zdrojích. Jedná se o tzv. **zelené kompozity**, které díky kombinaci přírodního plniva a matrice z polymeru na přírodní bázi (zpravidla biopolymeru) nabízejí možnost vytvoření zcela biologicky odbouratelných systémů založených výhradně na přírodních obnovitelných zdrojích. Především z výše uvedených důvodů zájem o biokompozity neustále roste, a to zejména v oblasti automobilového (obr. 9), leteckého, zbrojního a v neposlední řadě i obalového průmyslu.



Obr. 9 Biokompozitní díl s plnivem z přírodních konopných vláken [20]

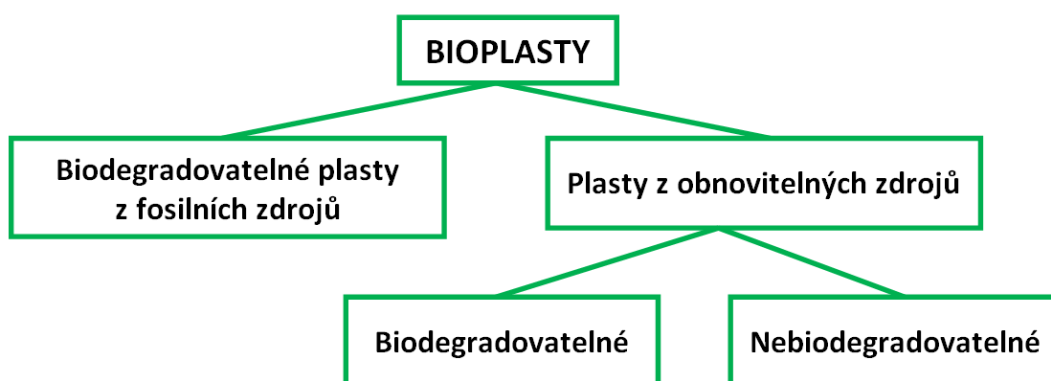
2.4 Bioplasty

Matrice biokompozitů je často tvořena tzv. **bioplasty**. Dle asociace *European Bioplastics* (dále jen EUBP), pojem bioplast označuje takové skupiny plastů, které jsou buď na bázi obnovitelných zdrojů (biomasa) nebo jsou biodegradovatelné (viz kap. 2.5), popř. splňují obě podmínky zároveň, jak znázorňuje obr. 10.



Obr. 10 Rozdělení bioplastů podle původu a rozložitelnosti [35]

Z obrázku je patrné, že bioplasty vyrobené z obnovitelných přírodních zdrojů (např. PLA, bio PE) můžou, ale nemusí být biologicky rozložitelné. Naopak plasty vyrobené z fosilních (neobnovitelných) zdrojů musí být biodegradovatelné, aby mohly být označeny jako bioplasty (viz také obr. 11) [36, 37]. Biodegradovatelné bioplasty, které zároveň pocházejí z obnovitelných přírodních zdrojů, se označují také jako **biopolymer**, které jsou blíže popsány v kap. 2.5.2.

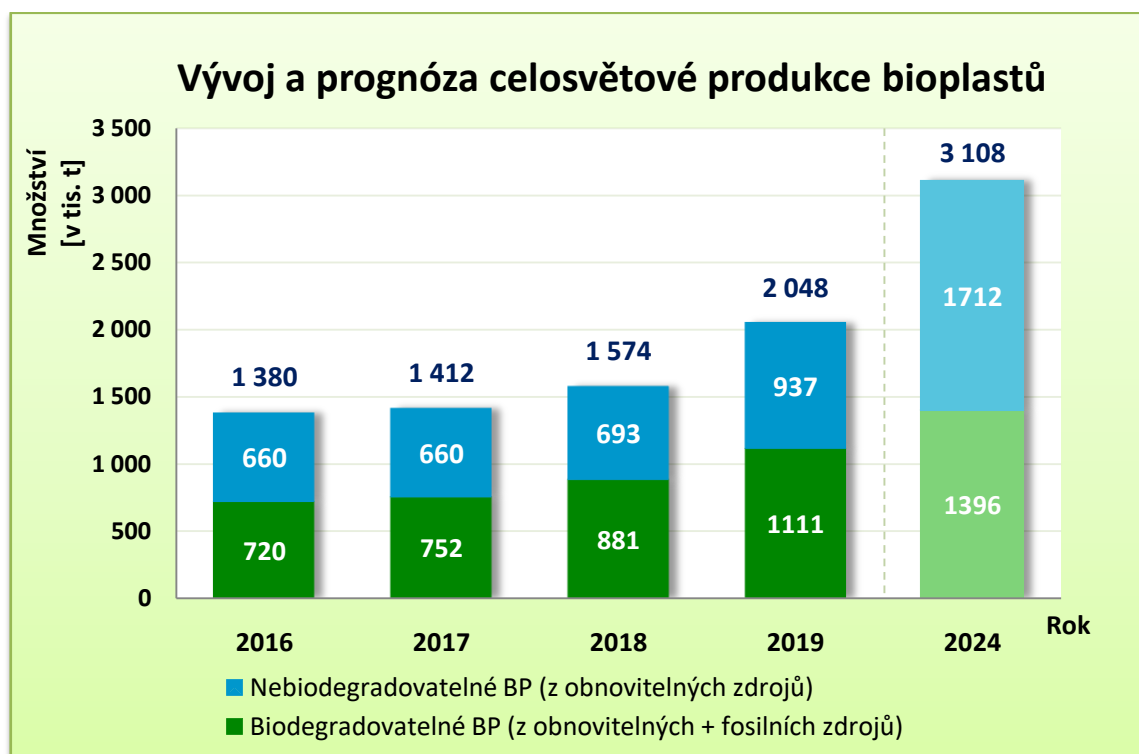


Obr. 11 Základní rozdělení bioplastů [38]

Častým všeobecným mýtem bývá domněnka, že všechny bioplasty jsou v přírodě rozložitelné nebo že musí pocházet z obnovitelných zdrojů [39], což by ovšem bylo v rozporu s definicí uvedenou na začátku této kapitoly.

Ve skutečnosti však nemusí být jednotlivé podskupiny bioplastů od sebe vždy striktně oddělené, protože mnoho tzv. bioplastů z obnovitelných zdrojů obsahuje i jistý podíl klasických konvenčních plastů vyrobených z fosilních paliv. Obecně se většinou jedná o materiálovou směs, obsahující určitá přidaná aditiva k dosažení požadovaných vlastností produktu [36].

Navzdory stále rostoucímu trendu celosvětové poptávky a výroby bioplastů (viz obr. 12), představuje jeho podíl na globálním trhu s plasty stále pouze kolem 1 % z celkových více než 360 milionů tun všech každoročně vyprodukovaných plastů. V blízké budoucnosti se nepředpokládá jeho větší podíl na trhu než z 2 – 3 % [36, 39, 40].



Obr. 12 Vývoj a prognóza celosvětové produkce bioplastů [40]

Problematika týkající se biodegradability plastů je vzhledem k zaměření této práce dále orientována pouze na skupinu biodegradovatelných bioplastů, zejména pak na biopolymery (kap. 2.5.2) a kyselinu polymléčnou (PLA) v kap. 2.6. Průběh a princip jejich biologické rozložitelnosti je přiblížen v samostatné kapitole vysvětlující proces biodegradace (kap. 2.7).

2.5 Biodegradovatelné polymery

Biodegradovatelné polymery označují obecně takové polymery, které se rozkládají procesem biodegradace (kap. 2.7) na základní produkty přirozeně se vyskytujících v přírodních cyklech. V případě, že jsou navíc tyto polymery vyrobeny ze zemědělské biomasy, tedy ze znovuoobnovitelných zdrojů, jedná se o tzv. **biopolymery** (čili bioplasty na biologické bázi schopných biodegradovat). Existují však i biodegradovatelné polymery, které mohou mít původ v neobnovitelných fosilních zdrojích (viz tab. 3). Jinými slovy, termínem „biodegradovatelný“ lze označit všechny biopolymery (kap. 2.5.2), dále některé polymery minerálního původu, kam se často zahrnuje i speciální skupina tzv. **oxo-biodegradovatelných polymerů** (kap. 2.5.1). Za biodegradovatelný materiál nelze považovat např. syntetické (nerozložitelné) polymery obsahující biodegradovatelné plnivo (přírodní vlákna, kávová sedlina, dřevitá moučka apod.) [10, 41].

Je však důležité podotknout, že označení polymeru jako „biodegradovatelný“ není automaticky zárukou toho, že u něj k biologickému rozkladu skutečně dojde a že nebude přispívat k znečištění životního prostředí. Vlastní proces rozkladu totiž nastává jen při splnění určitých podmínek (teplota, vlhkost, světlo, přístup kyslíku, výskyt mikroorganismů apod.) [42].

Biodegradovatelné polymery nacházejí uplatnění především v oblasti biomedicíny (výroba vstřebatelných nití, řízených léčiv, ortopedických náhrad apod.). Zdají se být i jako vhodná alternativa ke konvenčním syntetickým plastům v obalové nebo zemědělské technice, a to především u výrobků pro jednorázové použití. Stále častěji jsou biodegradovatelné polymery využívány jako matrice biokompozitních systémů [10, 41].

Tab. 3 Rozdělení biodegradovatelných polymerů [39]

Biodegradovatelné polymery	
Z obnovitelných zdrojů (biopolymery)	Z fosilních zdrojů
a) Přírodního původu <ul style="list-style-type: none">• Polysacharidy (škrob, celulóza apod.)• Proteiny (kasein, sója, lepek apod.)• Polyestery vzniklé mikroorganismy (PHA)	<ul style="list-style-type: none">• Aromatické polyestery (PBAT)• Alifatické polyestery (PBSA)• Poly (ε-prolaktón) (PCL)• Polyesteramidy (PEA)
b) Syntetické <ul style="list-style-type: none">• Kyselina polyléčná (PLA)• Kyselina polyglykolová (PGA)	

2.5.1 Syntetické oxo-biodegradovatelné polymery

Samostatnou skupinu biodegradovatelných polymerů tvoří tzv. **oxo-biodegradovatelné polymery**. Jedná se o syntetické polymery (např. PVA, PCL aj., především na bázi polyolefinů a PS) vyrobené z fosilních zdrojů, které díky speciálním aditivům podléhají oxidaci za přírodních podmínek a produkty tohoto rozpadu jsou biodegradovatelné (činností bakterií, hub apod.) [41].

V případě, že polymery po fázi oxidace následně nepodléhají biodegradaci, jedná se dle Evropského výboru pro normalizaci (CEN) pouze o **oxo-degradovatelné polymery**. Tyto materiály se zpočátku zdály být ekologickou alternativou běžných plastů a staly se tak i častým marketingovým nástrojem. Ve skutečnosti byl však potvrzen pouze jejich částečný rozpad na menší fragmenty, časem až na mikroplasty, které jsou zdrojem znečištění životního prostředí podobně jako plasty z fosilních zdrojů [43]. Navíc takto upravené plasty nejsou vhodné pro žádnou formu kompostování a problémem by mohly být i potenciální toxické účinky zbytkových přídatných látek. Komplikovaná je rovněž pečlivá identifikace, shromažďování a třídění těchto produktů od běžných plastů, čímž vzniká riziko znehodnocení kvality recyklátu. Z těchto důvodů bylo na základě směrnice EU 2019/904 používání jednorázových výrobků z oxo-degradovatelných plastů zakázáno [44].

U oxo-biodegradovatelných polymerů je za účelem urychleného postupu biodegradace nutná jejich modifikace aditivou (např. soli přechodových kovů), označovaných také jako TDPA (Totally Degradable Plastic Additives). Ty, na rozdíl od stabilizátorů obsažených v běžných syntetických polymerech, urychlují rozpad plastů na menší částice. Po jejich aktivaci (např. UV zářením, zvýšenou teplotou) podléhají polymery za přítomnosti kyslíku degradaci mnohem rychleji (týdny, měsíce) v porovnání s plasty neobsahujícími tato aditiva (měsíce, roky). Produkty této oxidace (např. ketony, alkoholy, karboxylové kyseliny) se následně rozloží v důsledku působení mikroorganismů na CO₂, H₂O a zbytkovou biomasu. Vhodnou volbou přísad lze řídit i dobu rozkladu materiálů (od 3 do 12 měsíců). Zhotovené výrobky se používají nejčastěji jako obalový materiál v potravinářském průmyslu (jsou zdravotně nezávadné), fólie v zemědělství a stavebnictví nebo se uplatňují v oblasti medicíny (např. systémy řízeného uvolňování léčiv) [10].

Vlastní proces rozkladu nastává jen při splnění určitých podmínek (teplota, vlhkost, světlo, přístup kyslíku, výskyt nutných mikroorganismů apod.). Jinými slovy výrobky nepodléhají degradaci, dokud jsou např. skladované v původním balení. Také běžné aromatické polyestery jako PET a PBT, odolné proti hydrolýze, nemají za normálních podmínek schopnost biodegradace. Té lze u nich docílit např. modifikací monomery, náchylných k hydrolytickému rozkladu (např. ethery, amidy nebo alifatickými skupinami) [10].

2.5.2 Biopolymery

Biopolymery jsou makromolekulární látky organického charakteru produkované většinou biochemickými reakcemi z přírodních surovin rostlinného nebo živočišného původu, popř. činností mikroorganismů. Tyto materiály se po ukončení své životnosti stanou opět součástí přírodních cyklů (viz obr. 13), vykazují tedy schopnost se biologicky rozložit, a to především díky své chemické struktuře základního polymerního řetězce. Ten obsahuje, na rozdíl od syntetických polymerů, vždy prvky jako kyslík nebo dusík, které tento biologický rozklad umožňují [10, 41].



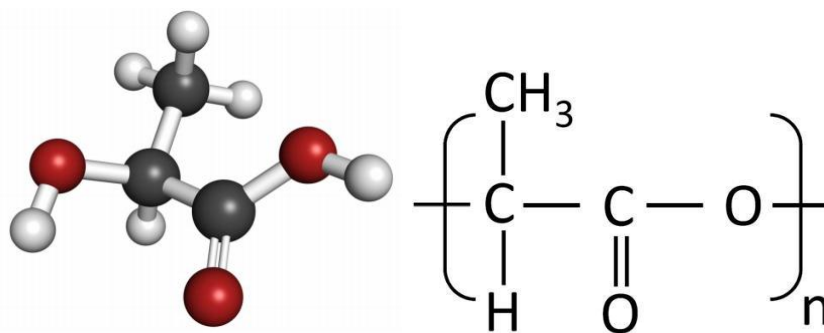
Obr. 13 Životní cyklus biopolymerních materiálů [45]

Biopolymery se často rozdělují na základě jejich původu na **přírodní** a **syntetické**, přičemž ty na přírodní bázi jsou produkovány živými organismy a v přírodě se vyskytují už jako vysokomolekulární látky. Z chemického hlediska se mezi ně řadí polysacharidy, proteiny a polyestery produkované mikroorganismy. Výroba těchto polymerů je poměrně snadná a levná, ale výsledné produkty nedosahují v drtivé většině požadovaných vlastností a využitelnost takových biopolymerů je značně omezená. Průmyslové využívání jsou např. polysacharidy na bázi škrobu a polyhydroxyalkanoáty (PHA) [10, 41].

Syntetické biopolymery se v přírodě samy o sobě nevyskytují, jelikož nejsou produktem živých organismů. Vyrábí se umělou syntézou přírodních monomerů (biomolekul), ze kterých se chemickými reakcemi připraví biodegradovatelné polymery, které již mají charakter makromolekulárních látek a vlastnosti biopolymerů. Mezi běžně využívané polymerizovatelné biomolekuly, vyskytující se v přírodě, patří zejména kyselina laktidová (mléčná), triglyceroly a různé aminokyseliny, ze kterých je možno vyrábět např. biodegradabilní polyamid [10, 41]. V současnosti je na trhu nejběžněji dostupným biopolymerem **kyselina polymléčná (PLA)**, kterou lze vyrobit z kyseliny laktidové (mléčné). Tento biopolymer je i předmětem zkoumání experimentální části této práce.

2.6 Kyselina polymléčná (PLA)

Kyselina polymléčná (polylaktid, PLA – *polylactic acid*) je syntetický biopolymer se schopností se za určitých podmínek biologicky rozložit. Jedná se o lineární termoplastický polyester s alifatickým řetězcem [10], jehož strukturní vzorec je zřejmý z obr. 14.



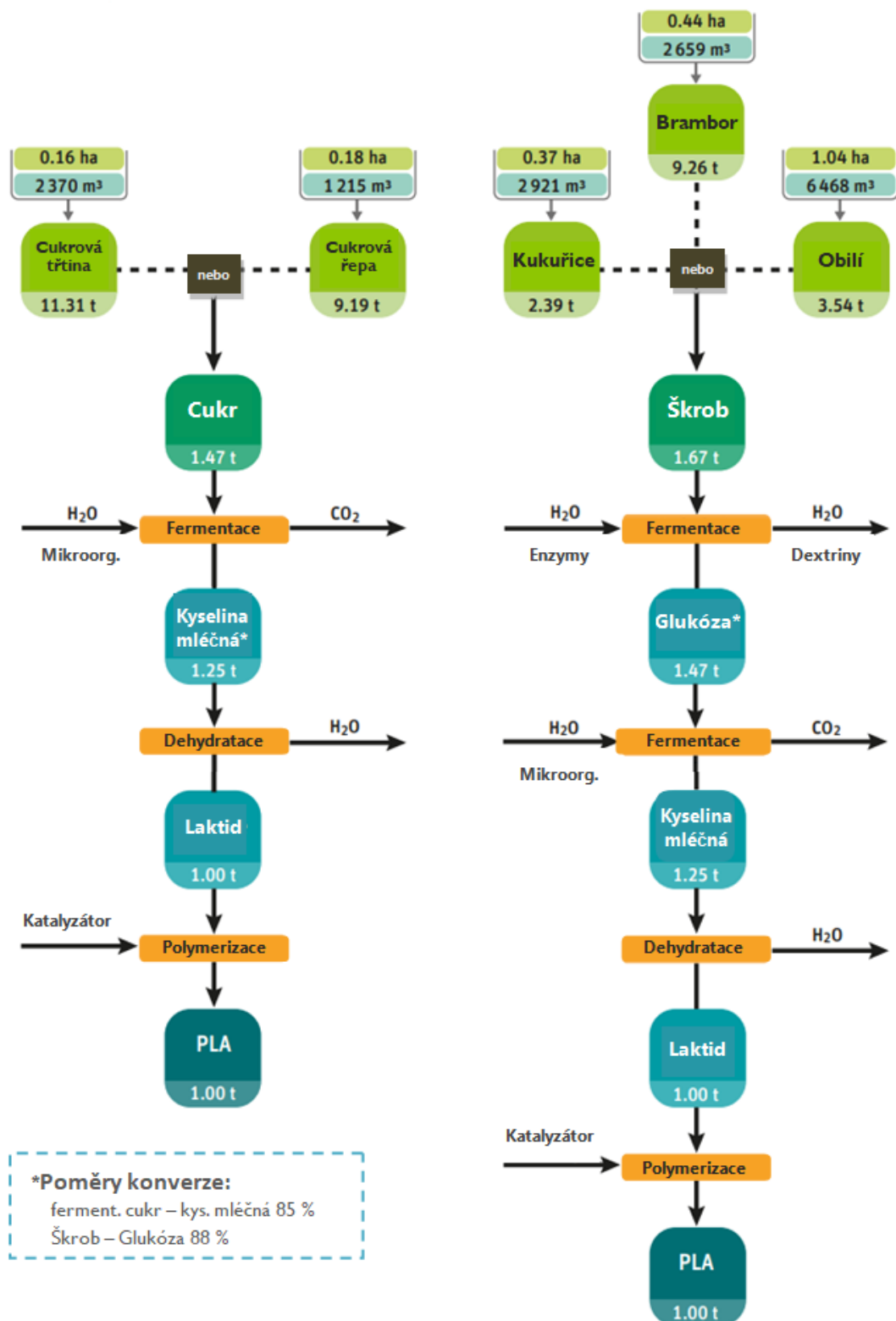
Obr. 14 Chemická strukturní jednotka a vzorec makromolekulárního řetězce PLA [41, 46]

Kyselina polymléčná je známá už od roku 1845, kdy ji poprvé syntetizoval Theophile-Jules Pelouze kondenzací kyseliny mléčné (LA). V tehdejší době však bylo kvůli její vysoké ceně a možnosti její syntézy pouze s nízkou molekulovou hmotností její uplatnění omezené především na biomedicínské aplikace (biokompatibilní stehy, implantáty apod.). Průlom nastal až v 90. letech 20. století, kdy se podařilo vyvinout způsob výroby vysokomolekulárního PLA a ten se posléze mohl vyrábět komerčně ve velkém měřítku. Díky tomuto mezníku, a tedy i větší dostupnosti PLA, se tento materiál zařadil mezi vůbec první komoditní termoplasty produkované z obnovitelných přírodních zdrojů [47, 48].

2.6.1 Výroba PLA

Kyselina polymléčná se v přírodě sama o sobě nevyskytuje a je ji tedy nutné připravit synteticky. Nejčastěji se vyrábí z přírodních monomerů, např. *kyseliny mléčné* (LA – *lactic acid*), lze ji však rovněž syntetizovat i z fosilních zdrojů [42]. Proces výroby PLA je schematicky znázorněn na

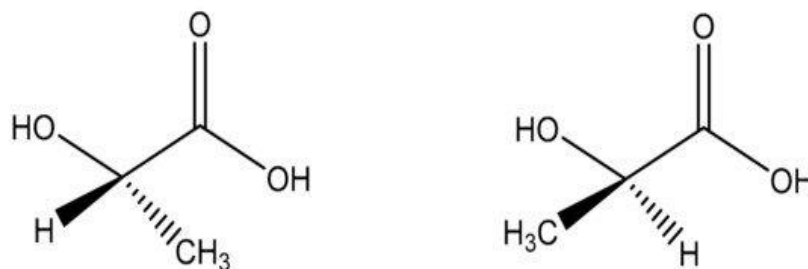
obr. 15 včetně orientačního množství vstupní biomasy [t], vody [m³] a odpovídající zemědělské plochy [ha] potřebné k výrobě 1 tuny PLA.



Obr. 15 Diagram procesu výroby PLA [40]

- **Kyselina mléčná (LA – lactic acid)**

Kyselina mléčná (2-hydroxy propanová) je hlavní surovinou pro výrobu PLA a zároveň i jednou z nejrozšířenějších karboxylových kyselin v přírodě. Ve svých molekulách obsahuje prostorově asymetrické atomy uhlíku, díky kterým vykazuje optickou aktivitu. Z hlediska isomerie se LA vyskytuje ve 2 základních formách (viz obr. 16): *kyselina L-mléčná* (levotočivá) a *kyselina D-mléčná* (pravotočivá). Obě tyto formy (*enantiomery*) mají stejné fyzikální i chemické vlastnosti, liší se však svým původem a chováním v polarizovaném světle [10, 49].

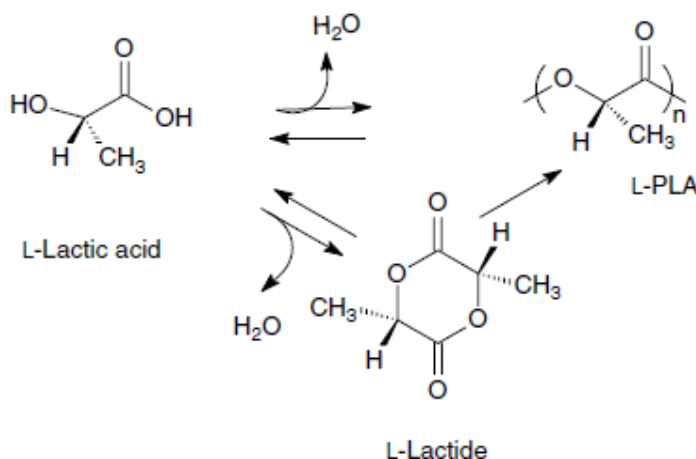


Obr. 16 Optické izomery kyseliny mléčné: L-izomer (vlevo) a D-izomer (vpravo) [49]

Nejčastěji se LA získává fermentací z biomasy bohaté na cukr nebo škrob (např. cukrová třtina, řepa, kukuřice apod.). Se stále rostoucí spotřebou a využitím PLA jako ekonomicky a ekologicky efektivní alternativy ke konvenčním plastům se navyšuje i poptávka po těchto zemědělských plodinách. S ohledem na udržitelnost tohoto způsobu výroby i do budoucna bude nutné získávat zdroje cukrů především z nepotravinové biomasy (např. z lignocelulózy) [50].

- **Kyselina polymléčná (PLA)**

Kyselina polymléčná se vyrábí polyreakcí z kyseliny mléčné, a to nejčastěji dvěma uváděnými způsoby – **přímá polykondenzační reakce kyseliny mléčné** a **polymerace za otevření kruhů (ROP)**, viz obr. 17. Nevýhodou přímé polykondenzační reakce je její neekologičnost a výroba PLA s nižší molekulovou hmotností, zapříčiněnou odštěpováním vody v průběhu polykondenzace. V dnešní době je komerční výroba PLA založena výhradně na druhé z uvedených syntéz – ROP [48].



Obr. 17 Schéma přípravy PLA přímou polykondenzací a polymerací za otevření kruhů laktidů [48]

Polymerace s otevřením laktidových kruhů („Ring-opening polymerization“, ROP)

Tento způsob syntézy umožňuje výrobu PLA s vysokou molekulovou hmotností s možností modifikace a přesné kontroly jejího stereochemického složení, tedy i vlastností výsledného polymeru. V prvním kroku tohoto komerčního způsobu výroby PLA se kondenzací vodného roztoku kyseliny mléčné připraví nízkomolekulární prepolymer ($\sim 5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ten je následně za zvýšené teploty, sníženého tlaku a s pomocí katalyzátoru přeměněn na *laktid* (cyklický dimer kyseliny mléčné), který se může vyskytovat ve třech izomerních formách (L, D popř. mezo-laktid). Takto připravený surový laktid je třeba vakuově přechistit, jelikož obsah nečistot ve formě dimerů, monomerů, oligomerů apod. ovlivňuje molekulovou hmotnost výsledné PLA. Vysokomolekulární PLA ($> 100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) vzniká následnou katalytickou polymerací s otevřením laktidových kruhů. Celý proces probíhá za relativně nízkých nákladů a spotřeby energie. Po dokončení polymerace jsou zbytkové monomery vakuově odejmuty a vráceny zpět na začátek procesu [48].

2.6.2 Vlastnosti PLA

PLA je polymerem s jedinečnými vlastnostmi – kromě zdravotní nezávadnosti a původu v obnovitelných zdrojích má dále schopnost krystalizace, kopolymerace, může být modifikován plnivý a lze ho zpracovat ve většině zařízení na zpracování plastů (vstřikování, vyfukování, tvarování do průhledných fólií, vláken aj.). Mechanické i fyzikální vlastnosti polylaktidu se velmi podobají konvenčním termoplastům a v mnoha aplikacích je schopný tyto plasty nahradit. Jeho vlastnosti se v mnoha ohledech přirovnávají k PS, APET (amorfní PET s vysokou světelnou propustností), jindy se podobá spíše polyolefinům (PE, PP). Vybrané vlastnosti PLA jsou pro porovnání se zvolenými syntetickými i biodegradovatelnými polymery uvedeny v tab. 4.

Tab. 4 Vlastnosti PLA v porovnání s vybranými syntetickými, popř. biodegradovatelnými polymery [10, 41]

Polymer	$\rho [\text{g}/\text{cm}^3]$	$T_g [^\circ\text{C}]$	$T_m [^\circ\text{C}]$	$\sigma_m [\text{MPa}]$	$E [\text{MPa}]$
PET	1,27 ÷ 1,37	70 ÷ 80	250 ÷ 260	45 ÷ 75	2000 ÷ 3100
PE	0,91 ÷ 0,96	-120	105 ÷ 135	8 ÷ 35	200 ÷ 1400
PS	1,05	80 ÷ 110	–	32 ÷ 60	2300 ÷ 3200
PP	0,85 ÷ 0,92	-20 ÷ -5	160 ÷ 176	25 ÷ 40	1100 ÷ 1600
PLA	1,21 ÷ 1,25	40 ÷ 70	130 ÷ 180	21 ÷ 60	350 ÷ 3500
Škrob	1,40 ÷ 1,50	80 ÷ 100	165 ÷ 180	30 ÷ 80	600 ÷ 1500
PHA	1,25 ÷ 1,40	-30 ÷ 15	160 ÷ 180	15 ÷ 40	700 ÷ 2000
PGA	1,50 ÷ 1,53	35 ÷ 40	220 ÷ 230	70 – 890	6000 ÷ 8400
PCL	1,11 ÷ 1,15	- 60	55 ÷ 65	21 – 44	160 ÷ 470

Biopolymer PLA se vyskytuje ve třech základních izomerních formách (L-, D- a D, L-), jejichž vzájemným uspořádáním a poměrem obsahů jednotlivých izomerů v řetězci lze značně ovlivňovat řadu vlastností tohoto polymeru, např. hustotu, stupeň krystalinity nebo přechodové teploty (T_g , T_m). Pro komerční využití je nejžádanější čistý L-izomer – tzv. PLLA, popř. optické kopolymery PLA s převažujícím obsahem L-izomeru (a menší částí D-izomeru), a to zejména kvůli jeho vyššímu podílu krystalické fáze a lepší dostupnosti kyseliny L-mléčné, ze které se vyrábí. Čistý D-izomer se prakticky nevyužívá, často se však přidává do PLLA za účelem přizpůsobování stupně krystalinity pro cílové aplikace [48]. Kombinace D a L izomerů v poměru 1:1 – tzv. PDLLA, našly uplatnění především v medicíně a ve výzkumu, hlavně díky své schopnosti rychlejší degradace [20, 46].

- **Mechanické vlastnosti**

Hodnoty mechanických vlastností PLA se mohou výrazně odlišovat v závislosti na jeho molekulové hmotnosti. Přesto se dá říci, že se jedná o materiál poměrně tuhý a pevný, zároveň však relativně křehký a málo tažný, což může být limitující pro řadu potenciálních aplikací [42].

- **Krystalinita**

Polylaktid se může vyskytovat jak v semikrystalické (PLLA, PLDA), tak i zcela amorfní formě (PDLLA). Krystalinita se odvíjí mj. od množství jednotlivých izomerních forem v PLA. Opticky čisté PLLA dosahuje krystalinity až 40 %, avšak s přidáním D-laktidu a/nebo D,L-laktidu krystalinita PLA klesá, při jejich obsahu nad 8 % se stává PLA dokonce amorfní [42].

- **Přechodové teploty**

Přechodové teploty (T_g a T_m) u PLA závisí především na molekulové hmotnosti, tepelné historii a stupni krystalinity polymeru (čili opět i na množství jednotlivých izomerů LA). S vyšším obsahem D-laktidu se krystalinita, a tedy i přechodové teploty snižují, což ovlivňuje ve výsledku i konečné oblasti použití. U amorfního ataktického PDLLA jsou limitovány právě jeho nízkou teplotou skelného přechodu (40 – 50 °C). U semikrystalických forem PLA se uvádějí teploty T_g v rozsahu 50 – 80 °C a T_m 160° – 185°C (v závislosti na struktuře) [48].

- **Ostatní vlastnosti**

Mezi další významné vlastnosti PLA patří nerozpustnost ve vodě (kvůli skupině $-CH_3$), vysoká transparentnost (při dosažení amorfní struktury), která je vyšší než u jiných biodegradabilních polymerů. Vyznačuje se rovněž svou odolností vůči přírodním vlivům (UV záření) a vysokou propustností pro plyny (3x větší než u PP a 10x větší než u PET [10]). Zvýšený zájem o PLA vzbudila také jeho biodegradabilita a biokompatibilita s lidskými tkáněmi, kdy vzniklé produkty při jeho degradaci, běžně se nacházející v organismech, nevykazují žádné toxické či jinak škodlivé účinky.

2.6.3 Využití PLA

PLA se díky svým vlastnostem a relativní cenové dostupnosti (po škrobu cenově nejvýhodnější biopolymer, < 2 €/kg [10]) využívá v mnoha odvětvích a technických aplikacích (viz obr. 18). Na druhou stranu je jeho cena na trhu v porovnání s ostatními komerčními plasty stále relativně vysoká a limituje tak jeho rozsáhlejší použití. Nejen za účelem snížení ceny se do PLA často přidávají přírodními plniva (škrob, dřevitá moučka apod.).

Díky své biokompabilitě a biodegradabilitě nachází PLA již řadu let uplatnění v medicíně např. pro výrobu fixačních pomůcek, šroubů a implantátů. Používá se rovněž ve formě tiskových strun pro 3D tiskárny, mj. i díky svému relativně malému smrštění 1,5 % [51]. Stále častěji nachází PLA uplatnění v obalovém průmyslu k výrobě fólií, kompostovatelných pytlů a jednorázového nádobí (příbory, tácky, kelímky), především pro potraviny s krátkou dobou trvanlivosti. V obalovém průmyslu se často využívá jeho vysoká propustnost pro plyny, která však není žádoucí pro balení sycených nápojů [10]. Kompozity na bázi PLA se nejčastěji vyztužují skleněnými nebo uhlíkovými vlákny, jako přírodní výztuž se používají např. vlákna konopí či lnu. Při srovnání kompozitů vyztužených lněnými vlákny z PLA a PP matrice byl např. zjištěn výrazný nárůst mechanických vlastností ve prospěch kompozitu na bázi PLA (pevnost cca o 50 %)[52].



Obr. 18 Příklady produktů z biopolymeru PLA [53]

2.7 Biodegradace

Biodegradace je dle EUBP definována jako chemický proces, během kterého je materiál přeměňován na přírodní látky (voda, CO₂, zbytková biomasa), přirozeně se vyskytujících v přírodních cyklech, přičemž aspoň jeden krok degradace se uskutečňuje pomocí metabolismu živého mikroorganismu (např. bakterie, houby, řasy). K tomuto procesu přispívají i další fyzikální a chemické vlivy okolního prostředí (teplota, vlhkost, pH apod.). Na proces má mj. vliv i druh materiálu a způsob jeho použití [43].

Označení materiálu jako biodegradovatelný, popř. biologicky rozložitelný, může být někdy zavádějící, jelikož teoreticky mohou biodegradaci podléhat téměř všechny materiály. Důležitým faktorem však je, v jakém časovém horizontu k tomuto procesu dochází. U běžných komoditních plastů se tato doba uvádí řádově ve stovkách až desetitisících let. Vzhledem ke skutečnosti, že lidstvo plasty využívá podstatně kratší dobu, než je tato uváděná doba rozkladu, lze tyto hodnoty pouze odhadovat. O biologické rozložitelnosti plastů má tedy smysl hovořit pouze v případě, že k tomuto procesu dochází v relevantním časovém úseku (obecně v řádech dnů/týdnů, nanejvýš několik let) [54].

2.7.1 Vliv složení a vlastností polymeru na biodegradaci

Schopnost biodegradace polymeru nezávisí na jeho původu, tedy zda pochází z obnovitelných či neobnovitelných zdrojů, ale odvíjí se především od jeho chemického složení a příp. morfologie (krystalinity). K biodegradaci obecně dochází rychleji v neuspořádaných (amorfních) částech polymeru, ve kterých mají makromolekuly větší schopnost pohyblivosti a natáčení, než u krystalických oblastí. Dalšími důležitými faktory polymerů ovlivňující proces biodegradace jsou např. molekulová hmotnost, aditiva, typ a rozložení funkčních skupin. Podstatným parametrem je charakter vazeb v makromolekulárním řetězci daného polymeru. Např. výskyt pouze jednoduchých uhlíkových vazeb v základním řetězci polymeru (PE, PP, PVC apod.) brání enzymatickému rozkladu materiálu. Výjimku tvoří PVA díky obsahu hydroxylových skupin, díky nimž se PVA stává hydrofilní [41, 42].

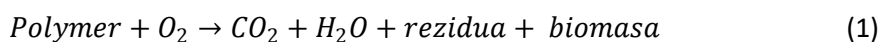
Hydrofilní nebo hydrofobní charakter polymerů značně ovlivňuje jejich biologickou rozložitelnost, přičemž polární plasty obecně snadněji a rychleji podléhají biodegradaci než ty nepolární. Polymery pocházející z obnovitelných přírodních zdrojů a obsahující ve svém řetězci vazby, které lze hydrolyticky štěpit (alifatický polyester, protein, celulóza, škrob apod.) jsou obecně více náchylné k biodegradaci za působení hydrolytických enzymů mikroorganismů [42].

2.7.2 Vliv prostředí na biodegradaci

Proces biodegradace polymerů může obecně probíhat ve vodním i půdním prostředí, její průběh je však značně ovlivněn vnějšími podmínkami (pH, dostupnost živin, UV záření, množství kyslíku, atmosférický tlak apod.). Dalšími důležitými činiteli jsou např. výskyt vhodných mikroorganismů a pro ně potřebných živin nebo přítomnost enzymů, pro něž daný polymer slouží jako substrát. Pokud chybí některý z nutných faktorů, popř. nesplňuje podmínky potřebné k procesu biodegradace daného materiálu, může dojít ke zpomalení průběhu rozkladu, popř. i k zastavení celého procesu. To trvá do okamžiku vytvoření nebo znovuoobnovení požadovaných podmínek [41].

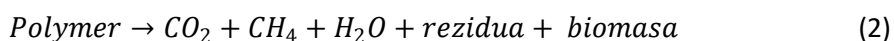
- **Aerobní degradace**

V případě, že je při rozkladném procesu přítomen molekulární kyslík, a to v dostatečném množství pro výskyt aerobních mikroorganismů (např. v průmyslových kompostárnách), hovoříme o tzv. *aerobní degradaci*. Výsledným produktem je CO_2 , jak je vidět v následující rovnici (1) [42]:



- **Anaerobní degradace**

Pokud degradační proces probíhá bez dostatečného přístupu kyslíku (např. dna vodních toků, skládky apod.), jedná se o tzv. *anaerobní degradaci*, které se účastní anaerobní mikroorganismy. Kromě CO_2 vzniká také methan (CH_4), který nachází uplatnění např. v bioplynových stanicích. Rozklad polymeru popisuje rovnice (2) [42]:



Jak je vidět z výše uvedených rovnic, část organických látek polymeru se přemění na biomasu. Zpravidla to bývá 10 – 40 hm. % v závislosti na typu polymeru. Označením rezidua se má na mysli nedegradovaný uhlík a/nebo meziprodukty degradace, které jsou po delší době mineralizovány na CO_2 [42].

Ve vodním prostředí se přítomnost a koncentrace rozpuštěného kyslíku často hodnotí podle tzv. **oxidačně-redukčního potenciálu (ORP)**, na základě kterého se dá určit, zda mají látky v kapalině oxidační nebo redukční charakter (kladná, popř. záporná hodnota ORP). Na základě hodnoty ORP se prostředí označuje jako aerobní, pokud vykazuje hodnoty $ORP > 250$ mV [55].

2.7.3 Průběh biodegradace

Biodegradace je proces často složený z účinků různých mechanismů, které mohou na polymer působit postupně nebo současně. Příkladnými procesy napomáhajícími či zahajujícími samotný proces biodegradace mohou být různé typy degradací – fragmentace, rozklad, disperze, eroze, hydrolýza či enzymatická degradace. Většina mikrobiálních reakcí je sekvenční (po sobě následující), čili konečný produkt metabolismu jednoho organismu se může stát výchozím substrátem pro jiný organismus [42].

Biodegradační procesy mohou působit na polymery různými způsoby. Účinky mikrobiální činnosti zahrnují jednak mechanické poškození polymerů vlivem růstu buněk mikroorganismů, dále přímé enzymatické účinky vedoucí k rozpadu struktury polymeru a sekundární biochemické účinky způsobené vylučováním jiných látek než enzymů, které mohou mít přímý vliv na polymer nebo změny okolního prostředí (např. pH) [42].

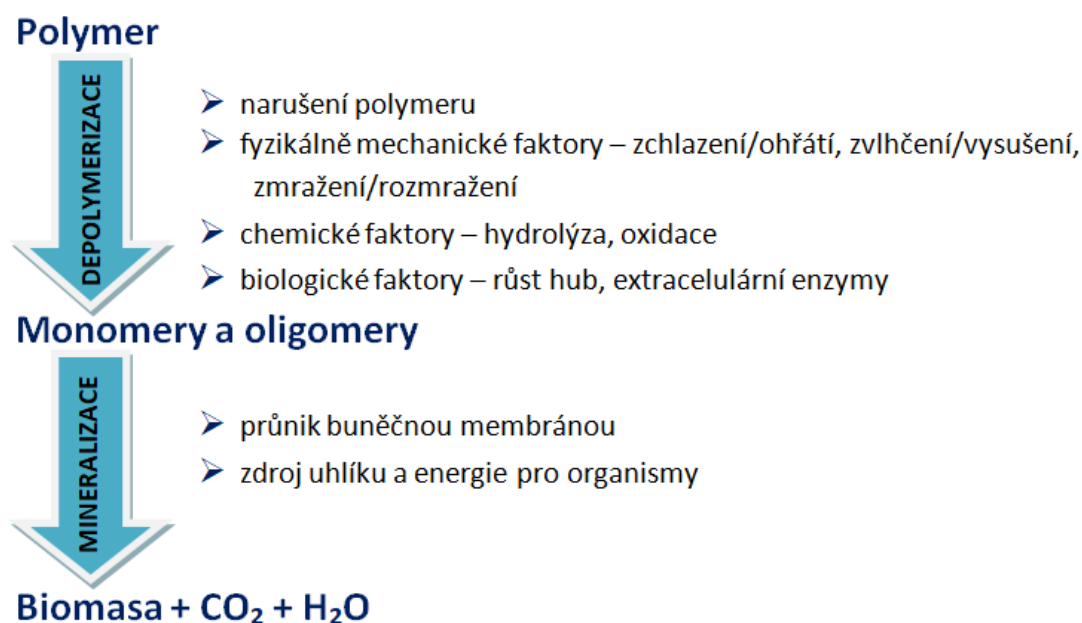
Průběh biodegradace se dá obecně rozdělit do dvou fází – **depolymerizace** (štěpení polymerního řetězce na kratší segmenty) a **mineralizace** [41], jak zobrazuje obr. 19.

a) Depolymerizace

Začátek procesu biodegradace se dá označit okamžikem růstu mikroorganismů na povrchu polymeru a jejich následným produkčním enzymů, které postupně štěpí makromolekuly polymeru na kratší oligomerní a monomerní jednotky (v případě alifatických polyesterů na hydroxylové kyseliny) [42].

b) Mineralizace

Produkty předchozí depolymerizace (oligomery, monomery) pronikají přes buněčnou stěnu do mikroorganismů, kde se tak stávají součástí jejich metabolických procesů. U mikroorganismů slouží především jako zdroj uhlíku (popř. i jiných látek), který potřebují pro svůj růst. Výsledné metabolity jsou následně mikroorganismy vylučovány do okolního prostředí. Během procesu mineralizace tak dochází k přeměnám chemických látek na takové produkty, které jsou součástí přírodních cyklů ekosystému. Organická hmota je přeměněna na plyny (CO_2 , CH_4 , sloučeniny dusíku), vodu, minerály a zbytkovou biomasu. Celý proces je dokončen, až když se veškerá biomasa spotřebuje a všechen uhlík je přeměněn na CO_2 , popř. CH_4 . Za specifických podmínek může kompletní přeměna organické hmoty trvat i méně než jeden rok [41].



Obr. 19 Zjednodušené schéma procesu biodegradace [39]

2.7.4 Metody hodnocení biodegradace

Hodnocení rozložitelnosti materiálu a jeho dopadu na životní prostředí nabývá stále více na významnosti, a proto bylo za tímto účelem vytvořeno velké množství standardizovaných testů a norem pro různé podmínky a prostředí rozkladu. Biodegradabilita polymerů se posuzuje zpravidla v souladu dle mezinárodních norem ISO (např. ISO 14855, ISO 22403, ISO 17556 aj.) a je vyhodnocena na základě předem daných přísných kritérií, které musí daný materiál splňovat.

Biodegradace musí zpravidla probíhat za definovaných podmínek určitou rychlostí, přičemž nesmí být překročen max. dovolený limit regulovaných kovů a jiných toxických látek [42].

Standardní zkušební metody pro hodnocení biodegradace plastů jsou např. [56]:

- **Vizuální pozorování**

Hodnocení vizuálních změn materiálu může být provedeno téměř u všech druhů testů biodegradability. Zpravidla se posuzují jevy jako změna barvy či drsnosti povrchu vzorku, tvorba prasklin, dutin, fragmentace apod. Charakteristiku vizuálních změn lze použít jako první indikaci mikrobiální činnosti, neslouží však jako důkaz o přítomnosti biodegradace ve smyslu metabolické přeměny. Pro účely podrobnějšího zkoumání lze využít např. skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) či mikroskopii atomárních sil (AFM).

- **Měření úbytku hmotnosti a stanovení zbytkového polymeru**

Pokles hmotnosti vzorků lze rovněž pozorovat u většiny testů biodegradace, ačkoliv tím opět není získán přímý důkaz biologického rozkladu. V kombinaci se strukturální analýzou zbytkového polymeru a nízkomolekulárních meziproduktů lze získat podrobnější informace týkající se procesu degradace.

- **Změny mechanických vlastností a molární hmotnosti**

Stejně jako u vizuálního pozorování nelze prokázat, že změny mechanických vlastností materiálu proběhly přímo v důsledku metabolické přeměny polymeru. Přesto se však často používají pro hodnocení rozkladu, především pokud jsou pozorovány pouze malé úbytky hmotnosti zkušební vzorku. Vlastnosti jako pevnost v tahu jsou velmi citlivé na změny molární hmotnosti polymerů, která se rovněž často používá jako indikátor degradace.

- **Uvolnění CO₂/ Spotřeba O₂**

Za aerobních podmínek používají mikroorganismy kyslík k oxidaci uhlíku a tvorbě oxidu uhličitého jako jednoho z hlavních konečných metabolických produktů. Díky tomu jsou spotřeba kyslíku (respirometrický test) a tvorba oxidu uhličitého (Sturm test) dobrými indikátory degradace polymeru a jsou nejčastějšími metodami pro měření biodegradace v laboratorních testech.

- **Hodnocení pomocí diferenční snímací kalorimetrie (DSC)**

Diferenční snímací kalorimetrie je metoda termické analýzy sloužící ke stanovení teploty a tepelného toku spojeného s tepelnými ději v materiálu jako funkci času a teploty. Pomocí této metody tak lze např. detekovat tvorbu nízkomolekulárních produktů vzniklých hydrolytickým štěpením esterových vazeb PLA, která se projeví poklesem jeho přechodových teplot T_g a T_m . Kromě toho umožňuje metoda DSC hodnocení morfologické struktury polymerů, např. stanovení stupně krystalinity, u které je pozorován častý nárůst vlivem biodegradace probíhající přednostně v amorfních oblastech semikrystalického plastu.

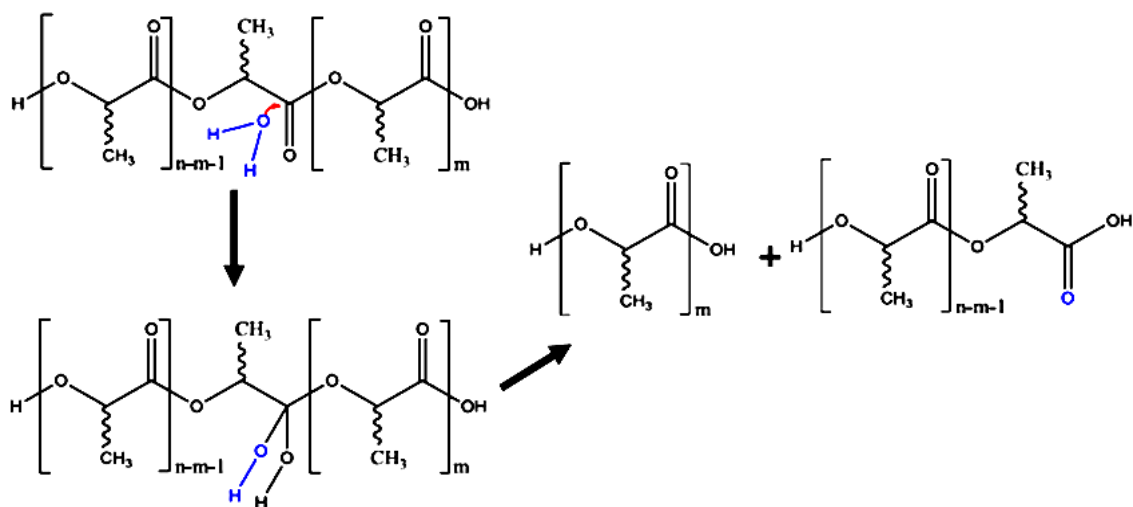
2.7.5 Biodegradace PLA

Biopolymer PLA podléhá biodegradaci pouze za určitých podmínek. K biologickému rozkladu může docházet např. průmyslově řízeným kompostováním. Za normálních laboratorních podmínek je PLA velmi stabilní a jeho molární hmotnost a fyzikální vlastnosti se po letech mění jen nepatrně. Rychlost biodegradace PLA je (při zachování stejných podmínek) významně nižší v porovnání s ostatními běžně známými biodegradabilními polymery (např. PCL, PBS) [42]. Proces rozkladu lze však výrazně urychlit např. zvýšením degradační teploty nad teplotu zesklenní PLA (~ 50 °C), avšak překročení teplotního rozsahu (45 – 65 °C) vede zpravidla k nežádoucímu úhynu mikroorganismů, podílejících se na biodegradaci [48].

Biodegradace PLA probíhá v několika navzájem se překrývajících fázích. Jeho hlavním primárním degradačním mechanismem je hydrolýza esterových vazeb, následovaná působením bakterií na fragmentovaných zbytcích s nižší molekulovou hmotností.

• Hydrolýza

Proces biodegradace je nejčastěji iniciován hydrolýzou makromolekulárních řetězců PLA, kdy dochází k hydrolytickému štěpení esterových vazeb (viz obr. 20) za vzniku produktů s nižší molekulovou hmotností – oligomery, dimery a monomery.



Obr. 20 Proces hydrolýzy PLA [42]

Tvorba oligomerů zvyšuje koncentraci karboxylových funkčních skupin, které slouží následně jako katalyzátor hydrolýzy – jedná se o tzv. *autokatalytickou reakci*. Obecně může hydrolýza biopolymerů probíhat buď pasivně (chemickou hydrolýzou) nebo aktivně (enzymatickou reakcí). Druhý ze zmíněných způsobů je důležitý především pro přírodní biopolymery (PHA, polysacharidy aj.), zatímco PLA degraduje prostou hydrolýzou esterových vazeb bez nutnosti přítomnosti enzymů [42].

Hydrolytický rozklad probíhá zpočátku v neuspořádaných amorfních oblastech, kam molekuly vody proniknou snadněji. Tato fáze však nevede ke snižování mechanických vlastností – ty jsou zajištěny především krystalickými částmi polymeru. Teprve po hydrolytickém rozkladu většiny amorfních oblastí probíhá hydrolýza i v krystalických částech, v důsledku které dojde jak ke zkracování řetězců, tak i k poklesu mechanických vlastností polymeru [42].

Doba trvání hydrolýzy závisí na mnoha faktorech jak samotného polymeru (např. morfologie, molekulová hmotnost, chemická struktura), tak i na podmínkách průběhu hydrolýzy (teplota, pH, přítomnost kyselin/zásad aj.). Bylo zjištěno, že proces hydrolýzy biopolymeru PLA ovlivňuje i případné plnivo, které může např. svými hydrofilními vlastnostmi značně zvýšit absorpci vody dovnitř matrice PLA, a tím celý proces hydrolýzy značně urychlit [42, 57].

- **Degradace za působení mikroorganismů**

Teprve při dostatečném hydrolytickém rozkladu vysokomolekulárního PLA na oligomery, dimery a monomery mohou tyto produkty proniknout do membrán mikroorganismů. Ty následně pomocí jejich intercelulárních enzymů způsobí rozklad vstupních látek a vylučují je ve formě CO_2 , (popř. CH_4) a H_2O [42]. Výsledky studie (Suyama et al., 1998) zkoumající mikrobiální degradaci alifatických polyesterů ukazují, že výskyt mikroorganismů rozkládajících PLA není v přírodním prostředí tolik rozšířený a PLA vykazuje tedy nižší sklony k mikrobiálnímu rozkladu v přírodním prostředí než jiné alifatické polyestery [58].

Biodegradabilita PLA závisí mj. i na okolních podmínkách a prostředí, kterému je vystaven:

- a) Kompostování**

PLA podléhá biologickému rozkladu metodou řízeného kompostování (viz obr. 21), při kterém se nejdříve rozloží v důsledku hydrolýzy na produkty s nižší relativní molekulovou hmotností. Ty jsou následně přeměny na CO_2 a H_2O působením mikroorganismů obsažených v kompostu.



Obr. 21 Biodegradace PLA kelímku řízeným kompostováním, zleva po 1, 15, 30 a 58 dnech [59]

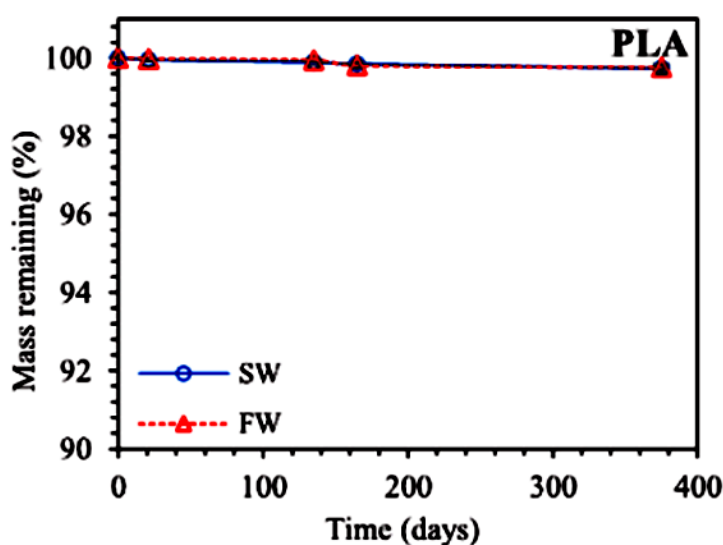
Průmyslové kompostování probíhá většinou ve speciálních zařízeních při teplotě vyšší než 60 °C a min. 60 % relativní vlhkosti. Za optimálních podmínek kompostování (teplota, vlhkost, pH, přístup kyslíku apod.) může být proces rozkladu dokončen v rámci týdnů nebo měsíců. Při biodegradaci PLA dochází obvykle ke vzniku kyselých produktů, které mohou vlivem snížení pH v kompostu zpomalit aktivitu mikroorganismů, a dokonce i proces biodegradace zastavit [10, 41].

b) Půdní prostředí

Výsledky testů ukazují, že degradace PLA v půdě probíhá velmi pomalu a trvá dlouhou dobu, než k zahájení procesu vůbec dojde. To potvrzují i mnohé studie, např. Ohkita a Lee nepozorovali žádné známky degradace folie z PLA ani po 6 týdnech jejich uložení v půdě [58].

c) Sladká a slaná (mořská) voda

V prostředí sladké a mořské vody je stupeň biodegradace PLA srovnatelný s běžnými konvenčními plasty, jak potvrzují mnohé studie. Např. výzkum Bagherie et al. zkoumající biodegradaci tenkých vzorků z biodegradabilních polymerů umístěných po dobu 1 roku ve sladké a slané mořské vodě při teplotě 25 °C ukazuje, že vzorky PLA nevykazují významné projevy degradace za těchto testovacích podmínek. Rychlost degradace ve sladké a slané vodě se příliš nelišila, jak je vidět z obr. 22 [60].



Obr. 22 Zůstatek hmotnosti vzorků z PLA [%] umístěných ve sladké (FW) a simulované mořské vodě (SW) v závislosti na čase [dny] dle studie Bagherie et al. [60]

Nízkou rychlost degradace PLA ve vodním prostředí potvrzuje i zpráva z výzkumu zaměřeného na biodegradaci PHA a PLA v mořské vodě. Po 12 měsících v simulovaném mořském prostředí se vzorky z PLA přeměnily pouze z 8 % na CO₂ (obdobně jako syntetický polymer LDPE z 6 %, naopak PHA z 52 – 82 %). Během procesu nebyly u vzorků zjištěny žádné toxické či jinak škodlivé látky uvolňované do vody [54].

3 Experimentální část

Praktická část této práce se zabývá studiem vlastností kompozitních struktur na bázi biopolymeru PLA se zvolenými přírodními částicovými plnivy – **kávovou sedlinou (SCG)** a **rýžovými slupkami (RH)**. Pro možnost porovnání a hodnocení vlivu přírodních částicových plniv v PLA matrici na vlastnosti biokompozitu, byly do experimentu zahrnuty i zkušební vzorky z neplněného biopolymeru PLA. V úvodu této části jsou popsány přípravné technologické postupy k výrobě zkušebních těles z těchto hodnocených materiálů. Hlavním předmětem zkoumání v experimentální části byly změny vlastností zhotovených biokompozitů, popř. biopolymeru PLA, způsobené v důsledku (bio)degradačních procesů, probíhajících po umístění zkušebních vzorků do sladkovodního prostředí. Vlastnosti vzorků byly měřeny a hodnoceny v předem zvolených časových intervalech sledovaného období v celkové délce jednoho roku.

3.1 Charakteristika použitých vstupních materiálů

Pro hodnocení vybraných vlastností biokompozitů v rámci zvoleného časového období byla zhotovena zkušební tělesa ve třech různých materiálových složeních (viz obr. 23):

- Biokompozitní systém s PLA matricí a 20 hm. % plniva z mleté kávové sedliny (PLA/SCG)
- Biokompozitní systém s PLA matricí a 20 hm. % plniva z mletých rýžových slupek (PLA/RH)
- Biopolymer PLA bez přidání plniva (PLA)



Obr. 23 Zkušební víceúčelová tělesa (odshora: PLA/SCG, PLA/RH, PLA)

3.1.1 Použitá matrice PLA

Pro zhotovení kompozitních struktur (popř. vzorků z čistého biopolymeru) byla použita biopolymerní matrice z kyseliny polymléčné (PLA) s obchodním označením Ingeo™ Biopolymer 3001D. Tento materiál od firmy NatureWorks LLC byl dodán v podobě granulátu (viz obr. 24) a jeho vlastnosti z materiálového listu jsou uvedené v tab. 5.

Tab. 5 Typické materiálové vlastnosti PLA Ingeo™ Biopolymer 3001D [10, 41]

Vlastnost	Hodnota	Jednotky	Norma (ASTM)
Hustota	1240	kg/m ³	D792
MFR (210 °C; 2,16 kg)	22	g/10 min	D1238
Pevnost v tahu	62	MPa	D638
Poměrné prodloužení v tahu	3,5	%	D638
Pevnost v ohybu	108	MPa	D790
Modul pružnosti v ohybu	3600	MPa	D790
Vrubová houževnatost (Izod)	16	J/m	D256
Teplotní tvarová stálost	55	°C	E2092

Jedná se o materiál obsahující 95 hm. % L-laktidu s průměrnou molární hmotností 155 000 g/mol a přechodovými teplotami $T_g = 60$ °C a $T_m = 170$ °C. PLA Ingeo™ Biopolymer 3001D je určený zejména pro zpracování technologií vstřikování a je vhodný pro výrobu čirých produktů. Tento biopolymer pochází čistě z přírodních zdrojů na bázi škrobu, jehož postupná přeměna a zpracování je zakončena procesem polymerace laktidů s otevřením laktidových kruhů (ROP) za vzniku PLA [10, 41].

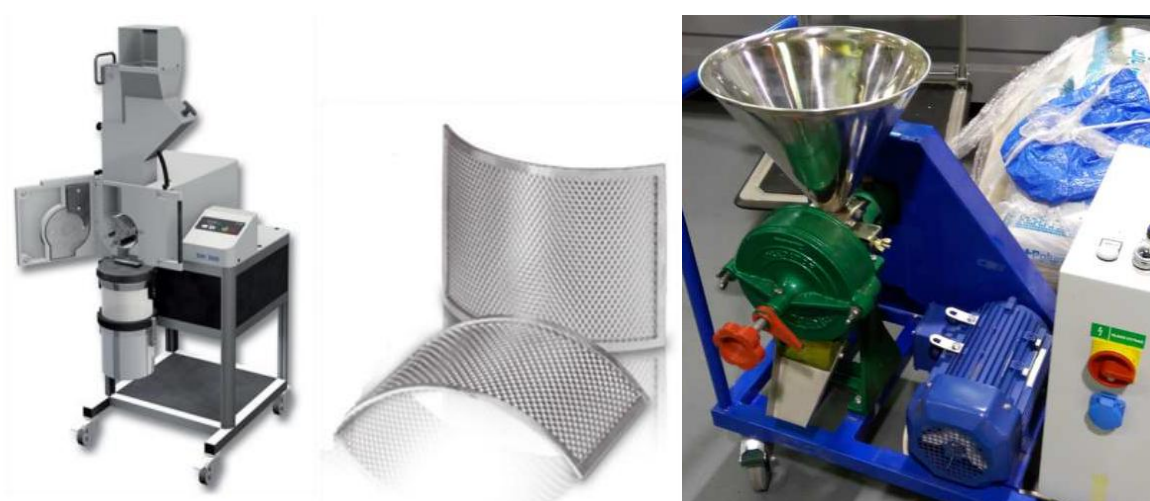


Obr. 24 Granulát PLA použitý pro výrobu zkušebních vzorků

3.1.2 Použitá přírodní plniva

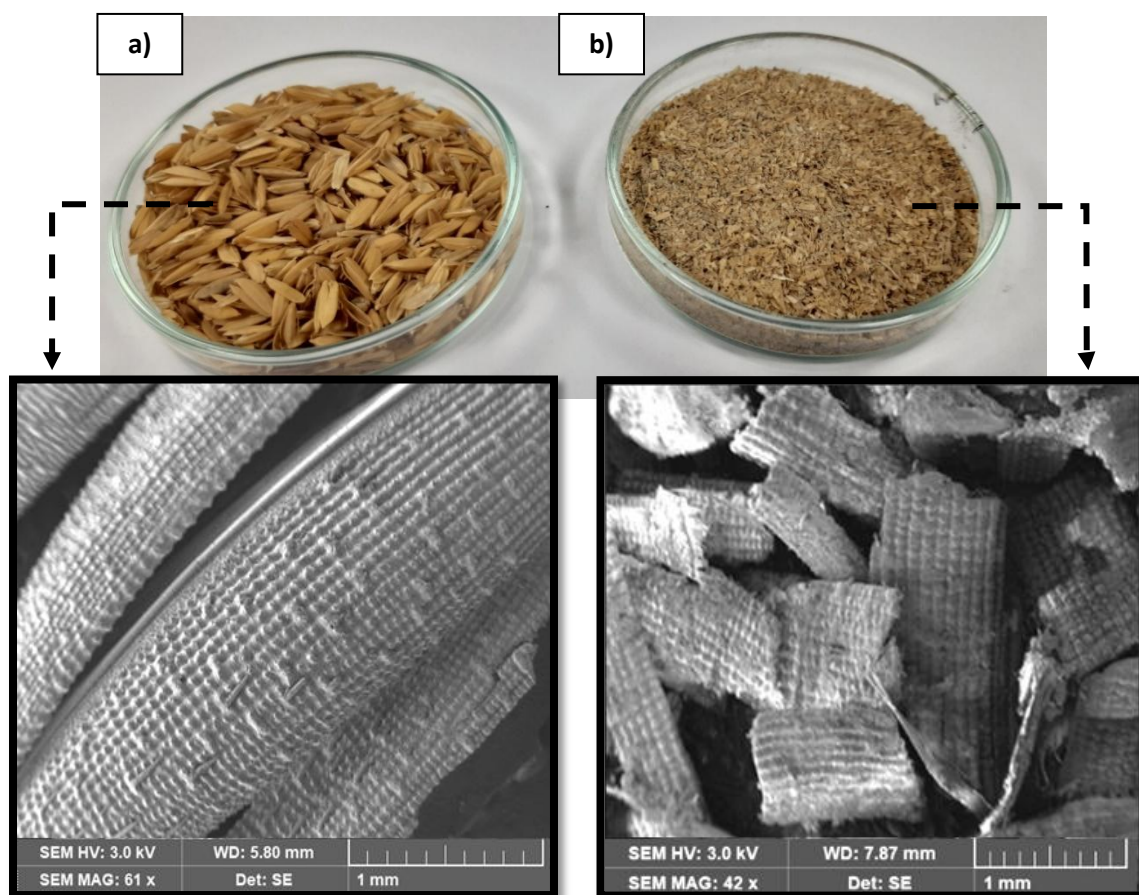
Na přípravu částicových biokompozitů byly jako přírodní částicová plniva zvoleny organické materiály, které vznikají jako vedlejší odpadní produkt při zpracování běžně obchodovaných komodit – rýže a kávy. Vstupními surovinami pro přípravu plniva do zkušebních vzorků byly rýžové slupky (RH) a kávová sedlina (SCG).

Jak již bylo řečeno, jedná se o přírodní organické materiály, které mají obecně vysokou tendenci přijímat vlhkost z okolního prostředí. Plniva bylo tedy nutné před následným zpracováním průběžně sušit, aby se zamezilo výskytu různých plísní, které by vedly k jeho znehodnocení. Vysušená plniva byla poté namleta na menší částice, a to za účelem zlepšení následné zpracovatelnosti a zhotovení homogenních kompozitních systémů s relativně rovnoměrnou distribucí a velikostí částic plniva. Rýžové slupky byly rozmělněny pomocí nožového mlýnu SM 300 od firmy RETSCH za použití síta s lichoběžníkovými oky o velikosti 0,75 mm (obr. 25a). Pro mletí kávové sedliny byl zvolen diskový mlýn sestavený na TUL určený k mletí přírodních plniv (obr. 25b).

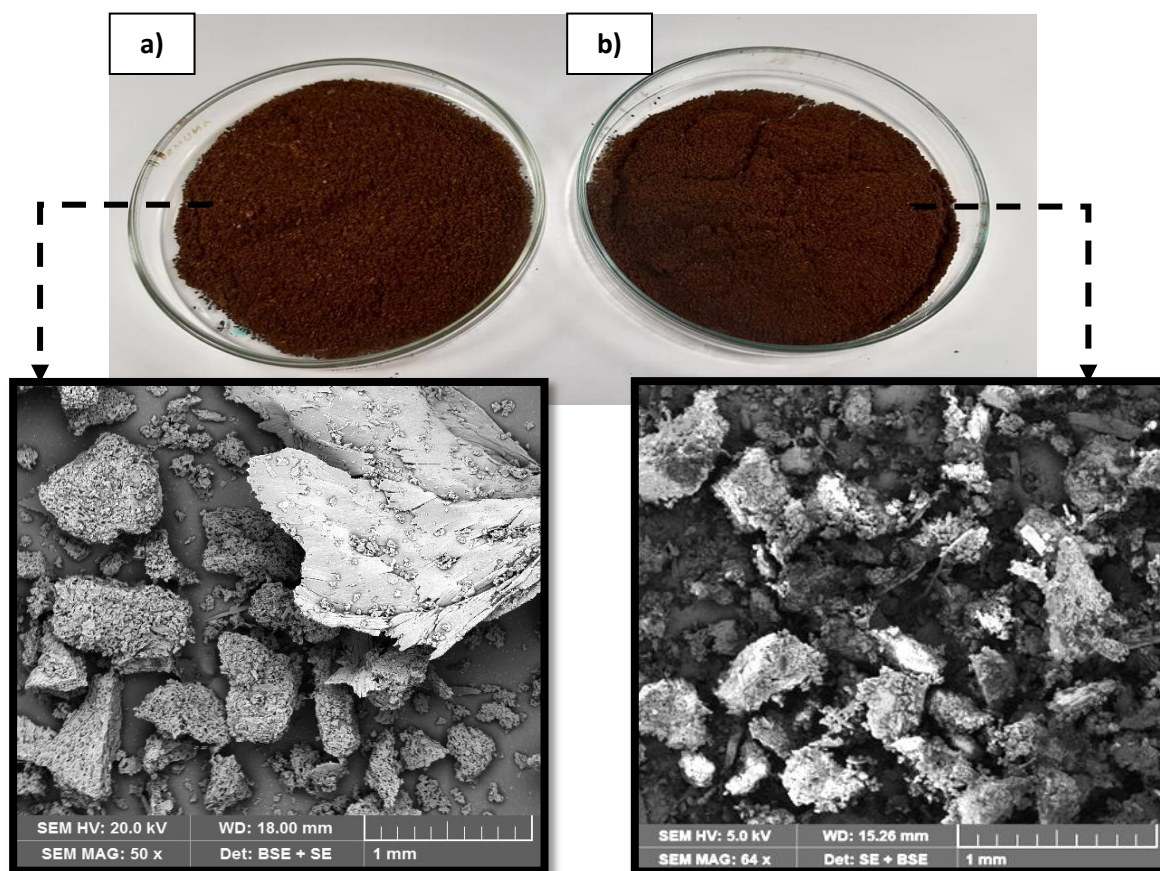


Obr. 25 a) Mlýn RETSCH SM 300 včetně použitých sít [61] **b)** Diskový mlýn [62]

Vzhled, velikost, tvar i strukturu povrchu částicových plniv (před i po namletí) včetně snímků ze skenovací elektronové mikroskopie (SEM) lze pozorovat na následujících obr. 26 a obr. 27.



Obr. 26 a) Rýžové slupky (před mletím) b) Rýžové slupky (po mletí)



Obr. 27 a) Káвовá sedlina (před mletím) b) Káвовá sedlina (po mletí)

3.2 Příprava zkušebních těles

Zkušební vzorky z biokompozitních struktur (popř. neplněného PLA) určené k měření a sledování vlivu degradačního prostředí byly zhotoveny ve tvaru víceúčelových zkušebních těles typu A (dle normy ČSN EN ISO 3167) pomocí technologie vstřikování. Samotnému procesu vstřikování předcházely přípravné a technologické postupy, jejichž průběh je popsán v následujících podkapitolách.

3.2.1 Sušení

Důležitou součástí technologického postupu výroby biokompozitů je sušení jeho komponentů vstupujících do procesu. Zejména u biopolymerní matrice a přírodního plniva je tento krok kvůli jejich vysoké navlhavosti nezbytný. Nežádoucí zbytková vlhkost ovlivňuje nepříznivě nejen zpracovatelské podmínky a stabilitu procesu kompaundace i vstřikování, ale i kvalitu výsledných zkušebních těles. Nedostatečným vysušením může mj. docházet až k hydrolytickému rozkladu PLA, v důsledku kterého se významně zvyšuje riziko poklesu jeho molární hmotnosti.

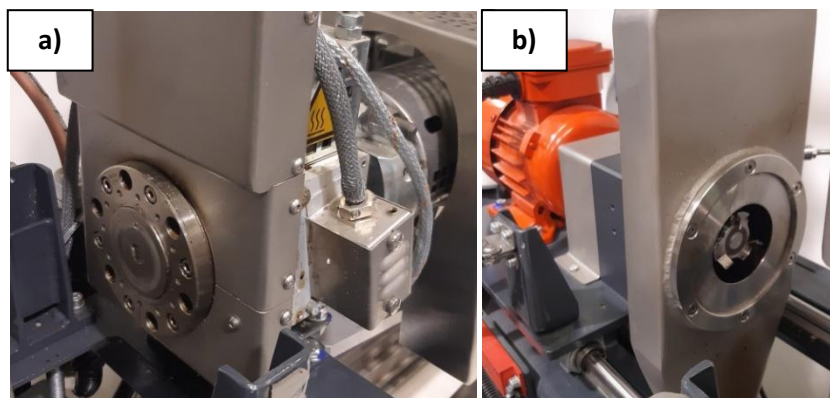
Sušení částic plniva po jejich předchozím namletí probíhalo při teplotě 100 °C po dobu 10 h za nucené cirkulace vzduchu v horkovzdušné sušárně Venticell 222 od výrobce BMT Medical Technology (obr. 28a). Granulát PLA, z důvodu jeho citlivosti na vlhkost, doporučuje výrobce pro následné zpracování vysušit na max. obsah zbytkové vlhkosti 0,025 %. Za tímto účelem byl zvolen podtlakový sušicí stroj LPD 100 (od firmy Maguire Products Inc., obr. 28b), ve kterém lze požadovaného obsahu vlhkosti dosáhnout za výrazně kratší čas než v běžných horkovzdušných sušárnách. Vysušení granulátu probíhalo při teplotě 80 °C a tlaku 0,8 bar po dobu 3 hodin.



Obr. 28 a) Horkovzdušná sušárna Venticell 222 b) Podtlaková sušárna LPD 100 [63]

3.2.2 Kompaundace a granulace

Po vysušení granulátu PLA i namletých přírodních plniv bylo provedeno smíchání a prohnětení obou složek (tzv. kompaundace) do biokompozitního systému v podobě taveniny. Ta byla následně vytlačena ve formě struny skrz vytlačovací hlavu (obr. 29a) a pomocí nožové hlavy (obr. 29b) poté sekána na granule, které byly vstupní surovinou pro vstřikování zkušebních těles.



Obr. 29 a) Vytlačovací hlava extrudéru **b)** Nožová hlava granulační jednotky

Kompaundační proces byl realizován pomocí extrudéru od firmy Collin s obchodním označením Lab-Line ZK 25. Granulát PLA i namleté částice plniva byly hmotnostně dávkovány do extrudéru ze společné násypky, přičemž plnivo tvořilo 20 hm. %. Následná kompaundace probíhala za souběžné rotace dvou paralelních šneků, díky nimž bylo možné dosáhnout relativně vysoké homogenity materiálu a rovnoměrné distribuce plniva. Otáčky šneku extrudéru byly nastaveny spíše nízké, konkrétně 150 min^{-1} . Teplota extrudéru (mimo počáteční zóny) byla na začátku procesu nastavena na 175°C za účelem natavení granulátu PLA. Skutečná teplota však bývá kvůli vznikajícímu tření zpravidla vyšší a při takto nastaveném teplotním profilu by hrozilo vysoké riziko degradace přírodního plniva, jehož degradační teplota se obecně udává kolem 200°C . Z tohoto důvodu byla původně nastavená teplota 175°C postupně snižována až na konečnou hodnotu 145°C (před výstupní zónou extrudéru), udávanou jako dolní teplotní hranici zpracovatelnosti PLA. Pouze ve vstupní části a na začátku dopravní zóny extrudéru byla zvolena nižší teplota (135°C), aby se předešlo nežádoucímu předčasnému natavení materiálu v násypce stroje. Výsledný nastavený teplotní profil extrudéru, který vedl ke stabilnímu procesu kompaundace, je uveden v tab. 6.

Tab. 6 Teplotní profil extrudéru při kompaundaci

Teplotní profil extrudéru										
Vstupní zóna	2. zóna	3. zóna	4. zóna	5. zóna	6. zóna	7. zóna	8. zóna	9. zóna	10. zóna	Výstupní zóna
35°C	135°C	135°C	145°C	145°C	145°C	145°C	145°C	145°C	155°C	150°C

Zkompaundovaný a zhomogenizovaný materiál byl na výstupu z extrudéru odřezáván třínožovou hlavou otáčející se rychlostí 3000 min^{-1} , která je součástí použité granulační linky ECON EWA 10 (obr. 30).

Proces granulace probíhal za použití vzduchu (tzv. granulace za tepla), a to z důvodů minimalizace kontaktu s vodou. Granulát nasekaný nožovou hlavou byl za pomoci otáček ventilátoru 2800 min^{-1} unášen proudem vzduchu potrubím do cyklónu, odkud se sypal do připravené nádoby.

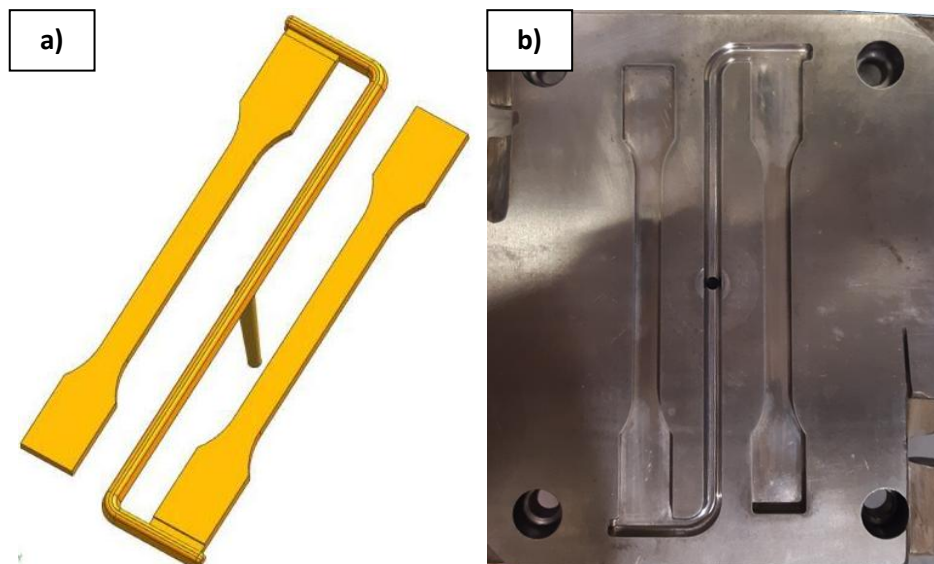


Obr. 30 Kumpaundační a granulační linka

Po granulaci za tepla není obecně nutné vzniklý granulát před následným zpracováním sušit a lze ho rovnou použít pro následný proces vstřikování. Aby však všechny druhy granulátů, použitých v tomto experimentu, vstupovaly do procesu vstřikování s podobnou tepelnou historií, obsahem zbytkové vlhkosti apod., byly i granuláty biokompozitních materiálů (před vlastní výrobou zkušebních těles) umístěny do podtlakové sušárny LPD 100, kde byly vystaveny stejným podmínkám sušení jako granulát čistého PLA ($80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,8 \text{ bar}$, 3 hodiny). Sušení biokompozitních granulátů probíhalo bezprostředně po granulaci, kdy bylo s výhodou využito zbytkové teploty materiálu po předchozí kumpaundaci.

3.2.3 Vstřikování zkušebních těles

Z připravených a vysušených granulátů byla následně technologií vstřikování vyrobena víceúčelová zkušební tělesa typu A (dle normy ČSN EN ISO 3167), která byla zhotovena pomocí dvoudeskové vstřikovací formy s centrálním vyhazovačem a vyměnitelnou vložkou dle typu zkušebního tělesa (viz obr. 31). Teplota temperačního média (vody) byla nastavena na 20 °C.



Obr. 31 a) Model vstřikovaných zkušebních těles b) Vložka vstřikovací formy

Vlastní proces vstřikování byl u všech druhů použitých granulátů realizován na vstřikovacím stroji ALLROUNDER 270 S 400-100 od výrobce ARBURG (obr. 32).



Obr. 32 Vstřikovací stroj ARBURG ALLROUNDER 270 S

S ohledem na přírodní charakter plniva, která mají obecně vyšší sklon k hydrolýze a k tepelné degradaci, bylo potřeba dbát zvýšené opatrnosti při nastavování technologických parametrů vstřikování. U přírodních materiálů se obecně doporučuje volit teplotní profil do 200 °C, nižší zpětný tlak i obvodovou rychlost šneku. Procesní parametry vstřikování (viz tab. 7) byly nastaveny u všech zvolených typů materiálů stejně a v souladu s normou ČSN EN ISO 294-1 pro vstřikování zkušebních těles.

Zkušebních těles bylo vyrobeno 250 kusů pro každý hodnocený materiál, 1 biopolymer a 2 biokompozity (viz obr. 23). Celkem bylo tedy připraveno 750 kusů zkušebních těles. Prvních 10 těles od každého materiálu bylo vyhozeno z důvodu eliminace náběhu technologických parametrů.

Tab. 7 Nastavené parametry vstřikovacího procesu

Parametry vstřikovacího procesu						
Veličina	Hodnota				Jednotky	
Teplota temperačního média	20				°C	
Velikost dávky	36				cm ³	
Vstřikovací rychlost	25				cm ³ ·s ⁻¹	
Obvodová rychlost šneku	20				m·min ⁻¹	
Velikost dotlaku	500 (50)				bar (MPa)	
Doba dotlaku	40				s	
Doba cyklu	60				s	
Uzavírací síla formy	400				kN	
Teplotní profil	násypka	1. zóna	2. zóna	3. zóna	4. zóna	tryska
	45 °C	170 °C	180 °C	185 °C	190 °C	190 °C

3.3 Degradace biokompozitů a biopolymeru PLA

Před zahájením experimentu, jehož cílem bylo hodnocení vlivu dlouhodobého působení sladkovodního prostředí na vybrané vlastnosti připravených biokompozitů a biopolymeru PLA, bylo od každého materiálu odebráno 30 kusů těles, které tomuto prostředí nebyly vystaveny. Naměřené hodnoty a vlastnosti u těchto vzorků měly povahu výchozích dat a byly považovány jako referenční hodnoty, jelikož nebyly ovlivněny působením sladkovodního prostředí.

Ostatní zhotovená zkušební tělesa byla dle materiálu rozdělena a umístěna do celkem tří samostatných 20l skleněných nádob, které byly naplněny kohoutkovou vodou a uzavřeny šroubovatelným víkem (viz obr. 33).



Obr. 33 Umístění vzorků do nádob se sladkou vodou (RH – rýžové slupky, SCG – kávová sedlina)

V předem zvolených časových intervalech bylo z nádob vyjmuto vždy 30 kusů zkušebních těles od každého materiálu, u kterých byly následně měřeny a hodnoceny jejich vybrané vlastnosti. Časové intervaly provedených měření, které zároveň stanovují dobu expozice vzorků ve vodním prostředí, jsou uvedené v tab. 8. Nulté měření odpovídá referenčním vzorkům, které nebyly umístěny do vodního prostředí. Celková časová doba pozorování vzorků (tedy i délka experimentu) činila 365 dní.

Tab. 8 Doba expozice vzorků ve vodním prostředí

Časové intervaly měření a doba expozice vzorků ve vodním prostředí								
Měření	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Doba ST [dny]	0	30	60	90	135	195	270	365

pozn.: ST = stárnutí vzorků, expozice vzorků ve vodním prostředí

Na počátku experimentu bylo u vody změřeno ORP, jehož hodnota 465 mV vypovídá o aerobním prostředí (viz kap. 2.7.2). V nádobách bylo dále měřeno pH (viz tab. 9) a teplota vody, která se pohybovala v rozmezí 19 – 23 °C. Za účelem zachování obdobné kvality a pH vody jako na počátku měření byla během experimentu provedena v každé nádobě po 180 dnech výměna vody. Tato umělá změna hodnoty pH je v tabulce graficky odlišena tmavším odstínem modré barvy.

Tab. 9 Změřené hodnoty pH vodního prostředí u jednotlivých skupin vzorků v průběhu experimentu

Měření	0.	1.	2.	3.	4.
Doba ST [dny]	0	60	135	180	365
Materiál	Naměřené hodnoty pH				
PLA	7,48	7,61	7,64	7,41	7,90
PLA/SCG	7,48	6,82	6,72	7,41	6,04
PLA/RH	7,48	7,48	7,67	7,41	8,96

pozn.: ST = stárnutí, expozice vzorků ve vodném prostředí

SCG = kávová sedlina (spent coffee grounds)

RH = rýžové slupky (rice husk)

Z hodnot pH vodního prostředí naměřených v průběhu experimentu je patrné, že zatímco u vzorků z neplněného PLA je od počátku měření viditelný jen pozvolný nárůst (tedy tendence k mírné zásaditotvornosti), u prostředí s biokompozitními vzorky se pH měnilo poměrně výrazněji. U vzorků PLA/RH vykazovala voda v průběhu měření rostoucí trend pH, které ke konci experimentu narostlo téměř až na hodnotu 9. Naproti tomu pH vody se vzorky PLA/SCG mělo klesající tendenci, a to už od počátku experimentu, přičemž poslední měřené pH dosáhlo téměř hodnoty 6. Tyto změny pH vodního prostředí s biokompozitními vzorky byly zřejmě způsobené pozvolným uvolňováním kyselinotvorného (SCG) popř. zásaditotvorného (RH) plniva z matrice do vody, které se dalo předpokládat i na základě změny zabarvení vody v nádobách (viz obr. 33). Změny pH mohly mít následně vliv i na charakter degradačních procesů probíhajících u jednotlivých biokompozitních systémů.

3.4 Měření vlastností biokompozitů a biopolymeru PLA

K hodnocení vlivu degradačního prostředí na užité vlastnosti neplněného PLA a biokompozitů s organickými plnivy byla u vzorků v průběhu experimentu v daných časových intervalech měření zaznamenána jejich změna hmotnosti a s tím související nasákavost, dále byly měřeny mechanické vlastnosti (tahové, ohybové, rázové), termické a strukturální vlastnosti (DSC analýza). Vizualní změny byly hodnoceny v makroskopickém i mikroskopickém měřítku pomocí SEM.

Jednotlivá provedená měření včetně podmínek a parametrů zkoušek jsou podrobněji popsána v následujících podkapitolách, kde jsou rovněž uvedeny aritmetické průměry naměřených hodnot s příslušnou směrodatnou odchylkou. Diskuze k výsledkům měření se potom nachází v samostatné kap. 4.

3.4.1 Změna hmotnosti a nasákavost

Pro stanovení hmotnosti byly vzorky bezprostředně po jejich vyjmutí z nádob zváženy pomocí digitální laboratorní váhy série GF-300 od výrobce A&D. Hmotnost vzorků byla stanovována pravidelně v časových intervalech 5 dnů. Tato častá měření byla provedena jednak kvůli rychlému přírůstku hmotnosti v důsledku absorpce vody (zejména u biokompozitních vzorků) a dále také kvůli zachycení okamžiku případného úbytku hmotnosti vlivem degradace. Naměřené hmotnosti a jejich absolutní i relativní změny vzhledem k výchozím hodnotám jsou pro jednotlivé materiály pouze ve vybraných časových intervalech uvedeny v tab. 10. Poměr přírůstků hmotností vlivem absorpce vody a hmotností původních suchých vzorků lze potom interpretovat jako nasákavost, vyjádřenou v %.

Tab. 10 Naměřené hmotnosti vzorků a jejich změny v průběhu experimentu

ST [dny]	PLA			PLA/SCG			PLA/RH		
	<i>m</i> [g]	Δm [g]	Δm [%]	<i>m</i> [g]	Δm [g]	Δm [%]	<i>m</i> [g]	Δm [g]	Δm [%]
0	13,745	-	-	13,962	-	-	14,091	-	-
10	13,824	0,079	0,57	14,426	0,464	3,32	14,278	0,187	1,33
30	13,843	0,098	0,71	15,139	1,177	8,43	14,393	0,302	2,14
60	13,853	0,108	0,79	15,308	1,346	9,64	14,470	0,379	2,69
90	13,853	0,108	0,79	15,349	1,387	9,93	14,516	0,425	3,02
135	13,861	0,116	0,84	15,405	1,443	10,34	14,552	0,461	3,27
165	13,862	0,117	0,85	15,432	1,470	10,53	14,577	0,486	3,45
195	13,863	0,118	0,86	15,454	1,492	10,69	14,598	0,507	3,60
235	13,865	0,120	0,87	15,483	1,521	10,89	14,608	0,517	3,67
270	13,867	0,122	0,89	15,505	1,543	11,05	14,615	0,524	3,72
300	13,869	0,124	0,90	15,495	1,533	10,98	14,623	0,532	3,78
330	13,869	0,124	0,90	15,493	1,531	10,97	14,630	0,539	3,83
365	13,869	0,124	0,90	15,492	1,530	10,96	14,635	0,544	3,86

3.4.2 Kondicionování zkušebních těles

Zkušební tělesa (ať už předtím umístěná do vodního prostředí či nikoliv) byla před následným měřením vybraných materiálových vlastností kondicionována. Kondicionace probíhala za podmínek teploty 30 °C a relativní vlhkosti 62 % po dobu 10 dnů. Poté byl u materiálových vzorků stanoven jejich obsah vlhkosti, a to pomocí halogenového analyzátoru HX204 Mettler Toledo (obr. 34).



Obr. 34 Halogenový analyzátor HX 204 Mettler Toledo

Vzorky byly nalámány na menší, přibližně stejně velké části (cca 0,5 cm) a vloženy na misku analyzátoru v takovém množství, aby se hmotnost navážky pohybovala v rozmezí 6 – 8 g. Teplotní program analyzátoru probíhal ve dvou fázích: nejprve byly vzorky vystaveny teplotě 110 °C po dobu 5 minut a následně probíhala výdrž na této teplotě až do okamžiku, kdy se jejich úbytek hmotnosti nezměnil více než o 1 mg během 140 s. Tento postup stanovení obsahu vlhkosti byl pro každý materiál proveden dvakrát a jeho průměrné hodnoty byly shrnuty do následující tab. 11.

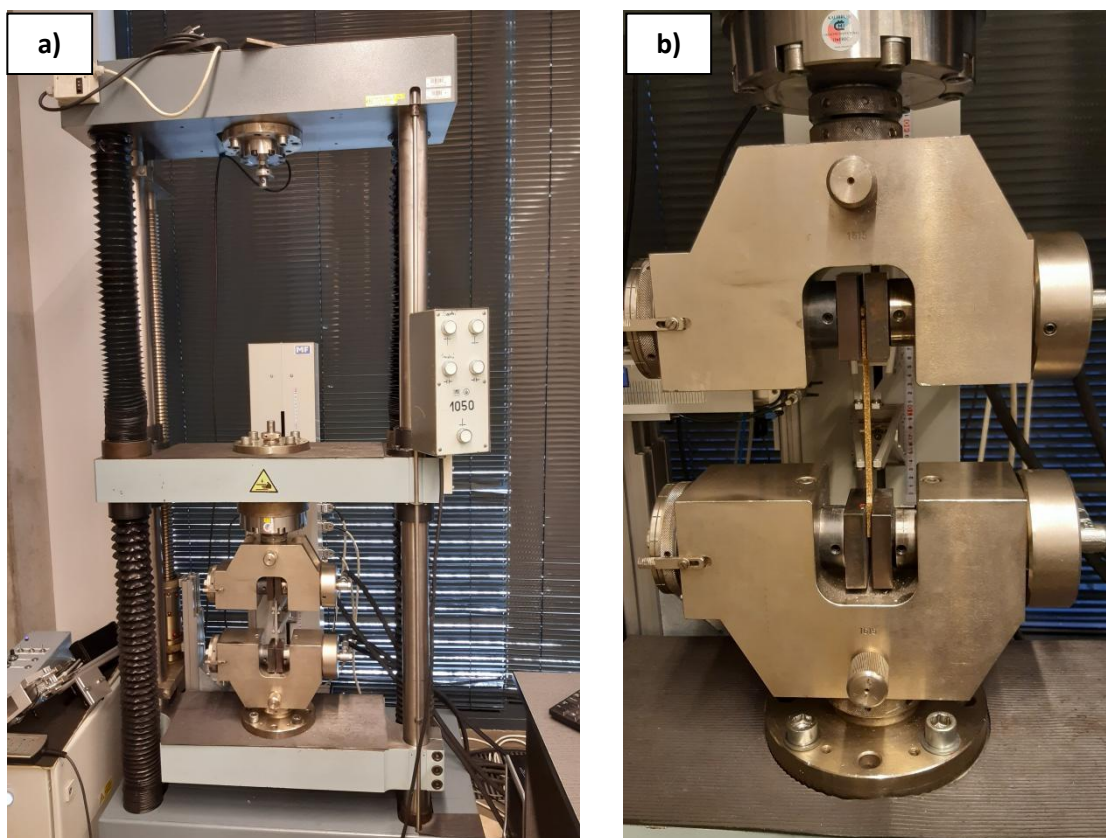
Tab. 11 Průměrné hodnoty naměřeného obsahu vlhkosti materiálů v daných časových intervalech měření

Průměrné hodnoty naměřeného obsahu vlhkosti vzorků po kondicionaci [%]								
Materiál	ST 0	ST 30	ST 60	ST 90	ST 135	ST 195	ST 270	ST 365
PLA	0,15	0,18	0,10	0,15	0,25	0,26	0,19	0,26
PLA/SCG	0,56	2,32	1,36	1,77	2,77	2,87	1,80	1,62
PLA/RH	0,30	0,67	0,56	1,12	1,62	1,52	1,12	1,35

3.4.3 Stanovení tahových vlastností

Tahové vlastnosti vzorků byly hodnoceny pomocí mechanické zkoušky v tahu dle normy ČSN EN ISO 527, na základě které byl u zkušebních těles naměřen modul pružnosti v tahu (E_t), mez pevnosti v tahu (σ_m) a jmenovité relativní prodloužení při přetržení (ε_{tb}). Tahová zkouška byla realizována na trhačím stroji TiraTest 2300 (obr. 35a) za použití průtahoměru MFL 300-B.

Před zahájením zkoušky byla pomocí digitálního posuvného měřítka změřena šířka a tloušťka zkušebních vstřikovaných těles. Počáteční měřená délka těles činila $L_o = 50$ mm a upínací vzdálenost mezi čelistmi trhačího stroje byla nastavena dle normy na $L_t = 115$ mm. Zkušební vzorky byly upevněny rovnoměrně a doprostřed čelistí tak, aby jejich podélná osa byla shodná s osou zkušebního stroje (viz obr. 35b), a to za účelem zatěžování vzorků ideálně jednoosým tahem. Vzorky byly uchyceny ve spodní pevné čelisti a pomocí horní čelisti (přípevněné na pohyblivý příčník) namáhány až do jejich porušení.



Obr. 35 a) Trhačí stroj TiraTest 2300 b) Zkušební těleso upnuté do čelistí

V souladu s normou ČSN EN ISO 527 byly zkušební vzorky pro stanovení modulu pružnosti v tahu (E_t) zatěžovány počáteční konstantní rychlostí 1 mm/min a následně zkušební rychlostí 5 mm/min pro stanovení průběhu napětí a jmenovitého poměrného prodloužení. Tahová zkouška byla v jednotlivých časových intervalech měření provedena pro 10 zkušebních těles od každého

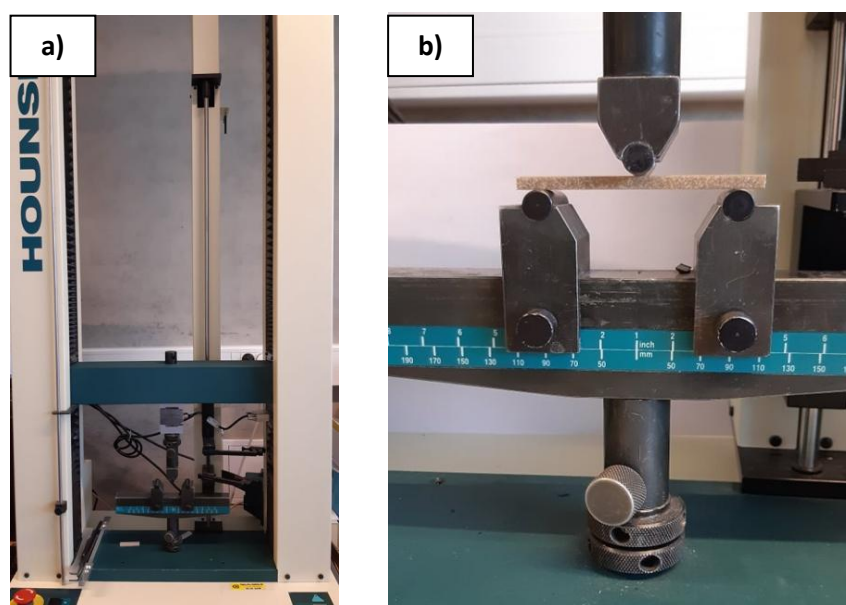
materiálu. Průměrné hodnoty naměřených tahových vlastností včetně jejich směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 12.

Tab. 12 Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky tahových vlastností materiálů

ST [dny]	PLA			PLA/SCG			PLA/RH		
	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_{tb} [%]
0	3644 ± 32	63,6 ± 0,5	3,9 ± 0,8	3470 ± 56	24,4 ± 0,2	3,7 ± 0,3	4284 ± 23	51,2 ± 0,2	1,7 ± 0,1
30	3611 ± 42	62,5 ± 0,5	5,9 ± 1,3	1426 ± 22	10,0 ± 0,4	1,2 ± 0,1	3951 ± 22	45,2 ± 0,3	1,8 ± 0,1
60	3578 ± 172	61,8 ± 0,4	9,2 ± 1,3	1168 ± 101	7,6 ± 0,5	1,1 ± 0,1	3838 ± 89	43,3 ± 0,9	1,7 ± 0,2
90	3570 ± 103	63,2 ± 0,6	5,4 ± 1,7	1118 ± 72	8,8 ± 0,3	1,1 ± 0,1	3614 ± 38	39,8 ± 2,8	1,5 ± 0,2
135	3708 ± 67	62,1 ± 0,9	6,5 ± 1,7	1172 ± 27	6,9 ± 0,3	0,9 ± 0,1	3641 ± 52	36,9 ± 4,0	1,5 ± 0,2
195	3672 ± 25	60,4 ± 0,5	7,1 ± 1,7	1065 ± 26	5,5 ± 0,4	0,8 ± 0,1	3411 ± 128	33,1 ± 2,6	1,5 ± 0,1
270	3772 ± 82	62,2 ± 1,6	5,5 ± 1,3	996 ± 27	5,0 ± 0,2	0,8 ± 0,1	3286 ± 56	33,1 ± 2,6	1,5 ± 0,2
365	3646 ± 65	61,8 ± 0,4	5,4 ± 1,2	1008 ± 85	4,4 ± 0,2	0,7 ± 0,1	3206 ± 109	31,6 ± 2,1	1,4 ± 0,1

3.4.4 Stanovení ohybových vlastností

Kromě tahové zkoušky byla zkušební tělesa zkoumána i z hlediska jejich chování při ohybovém namáhání, provedeného metodou tříbodového ohybu dle normy ČSN EN ISO 178 na zkušebním stroji Hounsfield H10 KT (obr. 36a).



Obr. 36 a) Zkušební stroj Hounsfield H10 KT **b)** Detail tříbodového ohybu

Víceúčelová zkušební tělesa byla obrobena na pravoúhlé hranoly s rozměry 80 x 10 x 4 mm, které byly následně volně položeny na dvě podpěry, vzdálené od sebe 64 mm. Ohybové namáhání bylo realizováno prostřednictvím trnu (obr. 36b), kterým byl vzorek uprostřed jeho délky seshora zatěžován konstantní rychlostí 2 mm/min.

V průběhu zkoušky se zaznamenávala působící síla a celkový průhyb vzorku uprostřed podpěr. Po přepočtení těchto dat na napětí a deformaci byly v souladu s výše uvedenou normou stanoveny hodnoty meze pevnosti v ohybu (σ_{fM}) a modulu pružnosti v ohybu (E_f) dle rovnice (3):

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad [\text{MPa}] \quad (3)$$

σ_{f1} napětí v ohybu, stanovené při deformaci $\varepsilon_{f1} = 0,05 \%$ [MPa],

σ_{f2} napětí v ohybu, stanovené při deformaci $\varepsilon_{f2} = 0,25 \%$ [MPa],

Měření probíhalo na 5 zkušebních tělesech od každého materiálu. Průměrné hodnoty naměřených ohybových vlastností se směrodatnými odchylkami jsou shrnuty v tab. 13.

Tab. 13 Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky ohybových vlastností materiálů

ST [dny]	PLA		PLA/SCG		PLA/RH	
	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
0	3066 ± 77	101,3 ± 0,9	2963 ± 62	53,5 ± 0,4	3696 ± 27	90,2 ± 1,3
30	3076 ± 87	102,3 ± 0,7	1707 ± 51	24,1 ± 0,9	3333 ± 35	80,7 ± 1,0
60	3327 ± 79	107,0 ± 0,3	1597 ± 38	19,1 ± 1,0	3557 ± 91	82,6 ± 1,8
90	3360 ± 112	106,6 ± 1,7	1583 ± 40	19,4 ± 1,1	3427 ± 67	79,1 ± 4,4
135	3462 ± 58	106,7 ± 0,7	1611 ± 71	17,7 ± 0,7	3425 ± 81	74,4 ± 4,8
195	3424 ± 130	104,1 ± 0,6	1489 ± 38	14,2 ± 1,0	3248 ± 70	70,1 ± 3,0
270	3455 ± 110	104,0 ± 0,9	1433 ± 20	12,0 ± 0,6	3182 ± 153	66,0 ± 3,7
365	3570 ± 257	105,5 ± 1,2	1325 ± 45	10,4 ± 0,8	3158 ± 50	66,2 ± 1,6

3.4.5 Stanovení rázové houževnatosti (Charpy)

Rázová houževnost materiálu vyjadřuje jeho schopnost absorbovat energii a slouží tedy jako důležitý ukazatel houževnatosti, popř. křehkosti materiálu, především u dynamicky namáhaných dílů. V tomto experimentu byly materiálové vlastnosti stanoveny pomocí rázové zkoušky dle Charpyho (ČSN ISO 179-1), při které jsou zkušební tělesa umístěna vodorovně na dvou podpěrách a následně přeražena uprostřed jejich délky úderem rázového kladiva.

Zkušební vzorky ve tvaru pravoúhlých hranolů s rozměry 80 x 10 x 4 mm byly (stejně jako u ohybové zkoušky) zhotoveny obrobením ze vstřikovaných zkušebních těles. Jelikož je oblast teploty skelného přechodu biopolymeru PLA nad teplotou okolí při provedení zkoušky, vykazovala zkušební tělesa chování křehkého materiálu a ve všech případech došlo k jejich porušení. Nebylo tedy nutné zkušební tělesa opatřovat vrubem a postupovat dle zkoušky pro stanovení vrubové houževnatosti.



Obr. 37 Rázové kladivo Resil Ceast 5.5

Zkouška rázové houževnatosti byla provedena na rázovém kladivu Resil Ceast 5.5 (obr. 37) s nominální energií kladiva 5 J, které po odjištění z výchozí polohy působilo vždy na užší stranu umístěného vzorku (směr rázu „e“). Před samotným měřením a umístěním vzorků na podpěry byl proveden ráz kladiva „naprázdno“ za účelem zjištění ztrátové energie, která byla poté při každém měření odečtena od celkové energie potřebné k přeražení vzorku.

Hodnoty rázové houževnatosti (a_{cU}) byly následně stanoveny po dosazení hodnot příslušných veličin do rovnice (4):

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \text{ [kJ/m}^2\text{]} \quad (4)$$

E_c	energie potřebná k přeražení zkušebního tělesa	[J]
h	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
b	šířka zkušebního tělesa	[mm]

V daných časových intervalech měření bylo od každého materiálu testováno 10 zkušebních těles. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti včetně jejich směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 14.

Tab. 14 Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky rázové houževnatosti a_{cU} materiálů

ST [dny]	PLA	PLA/SCG	PLA/RH
	a_{cU} [kJ/m ²]	a_{cU} [kJ/m ²]	a_{cU} [kJ/m ²]
0	19 ± 1,2	9,2 ± 1,8	10,3 ± 1,9
30	19 ± 1,0	3,9 ± 0,3	9,6 ± 2,0
60	20 ± 0,8	2,8 ± 0,3	8,6 ± 1,8
90	19 ± 0,9	2,9 ± 0,3	8,5 ± 2,2
135	18 ± 1,8	2,8 ± 0,3	6,7 ± 2,3
195	19 ± 1,3	2,4 ± 0,3	7,1 ± 1,4
270	18 ± 1,1	1,8 ± 0,2	5,6 ± 1,8
365	18 ± 1,1	1,9 ± 0,1	5,3 ± 1,6

3.4.6 Stanovení termických a strukturních vlastností (DSC)

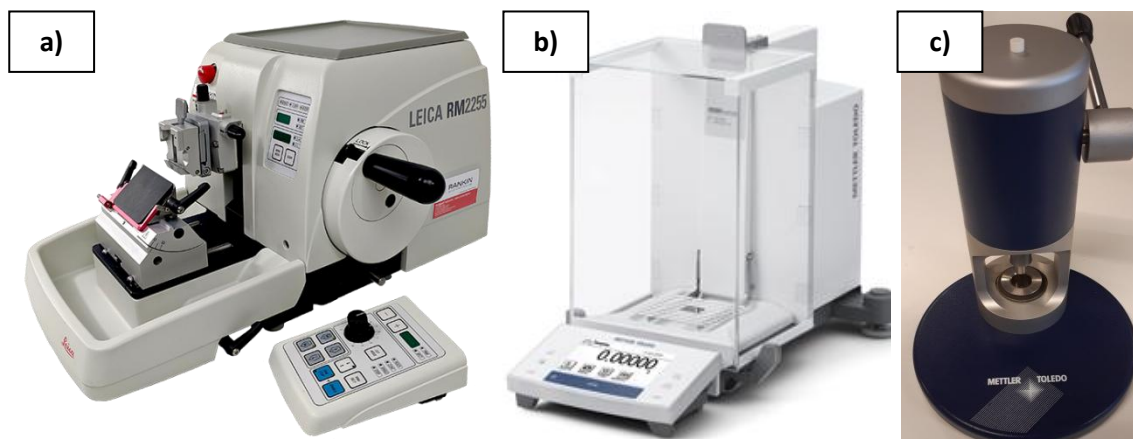
Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) je nejvýznamnější a nejpoužívanější metodou termické analýzy plastů. U polymerů se DSC nejčastěji využívá pro zjištění termických vlastností a morfologické struktury, konkrétně např. pro vyhodnocení přechodových teplot (teplota tání a skelného přechodu), teploty degradace, oxidace, zkoumání průběhu primární a sekundární krystalizace, stupeň krystalinity, hodnocení polymorfismu a mnoho dalších oblastí použití, které jsou součástí předmětové normy ČSN EN ISO 11357.

Do experimentu této práce byla DSC analýza zařazena mimo jiné jako jeden z možných nástrojů nepřímého hodnocení účinků biodegradace na vlastnosti vzorků. Metodou DSC je možno

např. detekovat tvorbu nízkomolekulárních produktů vzniklých štěpením makromolekulárních řetězců PLA, které se projeví poklesem přechodových teplot T_g a T_m . Prostřednictvím DSC analýzy lze hodnotit i nadmolekulární strukturu semikrystalických polymerů, u které je pozorován častý nárůst stupně krystalinity vlivem biodegradace probíhající přednostně v amorfních oblastech.

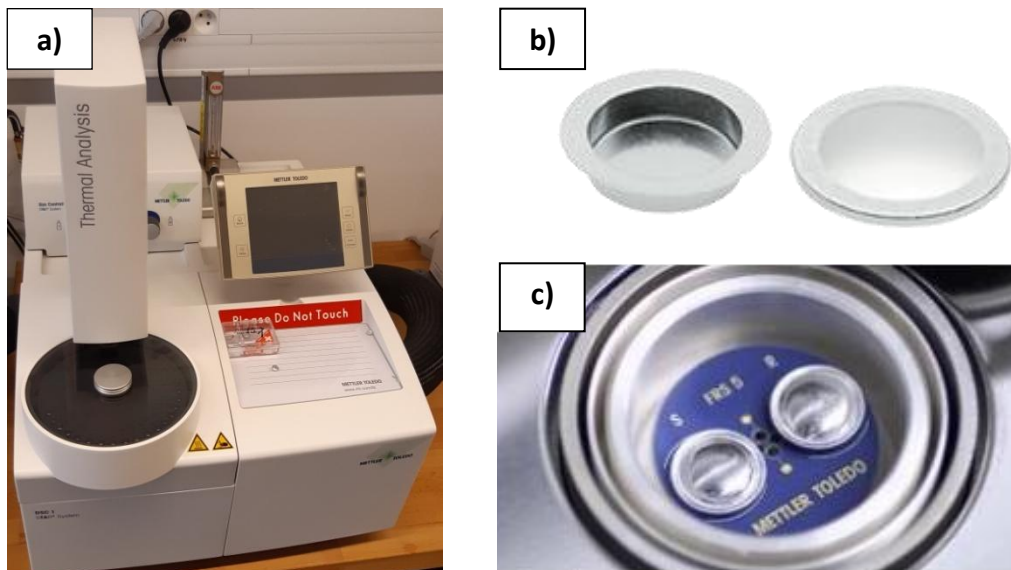
Při použití metody DSC se nejprve referenční i zkoumaný vzorek (o hmotnosti ideálně 10 mg) zalisují do pánviček a poté se dle nastaveného teplotního programu lineárně ohřívají, popř. ochlazují. Referenční vzorek by měl být inertní v daném použitém rozsahu teplot, a z tohoto důvodu se většinou volí vzduch (pánvička zůstává prázdná). V průběhu experimentu zajišťuje řídicí jednotka konstantní ohřev obou vzorků (zpravidla 10 °C/min), přičemž vlivem fázových přeměn, probíhajících ve zkoumaném vzorku, se u něj liší rychlost tepelného toku, který je úměrný okamžitému měrnému teplu. Tyto fázové přeměny lze potom pozorovat ve výstupním grafu DSC zobrazujícího tepelný tok v závislosti na teplotě (popř. času).

Vzorky pro DSC analýzu byly připraveny ze střední části délky vstřikovaných zkušebních těles na rotačním automatickém mikrotomu Leica RM 2255 (obr. 38a), na kterém byly odřezány v příčném řezu tenké plátky o tloušťce 250 μm . Z těchto plátek byly následně připraveny vzorky o přibližně stejné hmotnosti, jejíž hodnoty se v průběhu experimentu pohybovaly v intervalu 7,5 – 9,5 mg. Hmotnost připravených vzorků byla zjišťována na analytických vahách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (obr. 38b).



Obr. 38 Příprava vzorků na DSC analýzu: **a)** Rotační mikrotom Leica RM 2255
b) analytická váha Mettler Toledo XSE 105 Dual Range **c)** ruční lis Mettler Toledo

Navážené vzorky byly umístěny do hliníkových pánviček a přikryty víčkem (obr. 39b). Před jejich následným zalisováním bylo víčko propíchnuto za účelem odvodu plyných zplodin, unikajících ze vzorku během ohřevu. Zalisování vzorků bylo provedeno pomocí ručního lisu značky Mettler Toledo (obr. 38c). Poté byly pánvičky se vzorky vloženy do zásobníku kalorimetru DSC1/700 Mettler Toledo (obr. 39a), odkud byly automatickým podavačem umístěny do měřicí cely (obr. 39c), kde se již nacházela pánvička s referenčním vzorkem (vzduchem).



Obr. 39 a) DSC kalorimetr **b)** Hliníková pánvička pro zalisování vzorku **c)** Měřicí cely kalorimetru

Vzorky byly ohřívány dle teplotního programu, jehož parametry jsou uvedeny v tab. 15.

Tab. 15 Nastavený teplotní program pro DSC analýzu

I. fáze: ohřev		
Počáteční teplota	0	°C
Konečná teplota	200	°C
Rychlost ohřevu	10	°C/min
Průtok proplachovacího plynu (N ₂)	50	ml/min
II. fáze: výdrž na teplotě		
Teplota	200	°C
Výdrž	3	min
Průtok proplachovacího plynu (N ₂)	50	ml/min
III. fáze: chlazení		
Počáteční teplota	200	°C
Konečná teplota	0	°C
Rychlost chlazení	10	°C/min
Průtok proplachovacího plynu (N ₂)	50	ml/min
IV fáze: ohřev (viz I. fáze)		

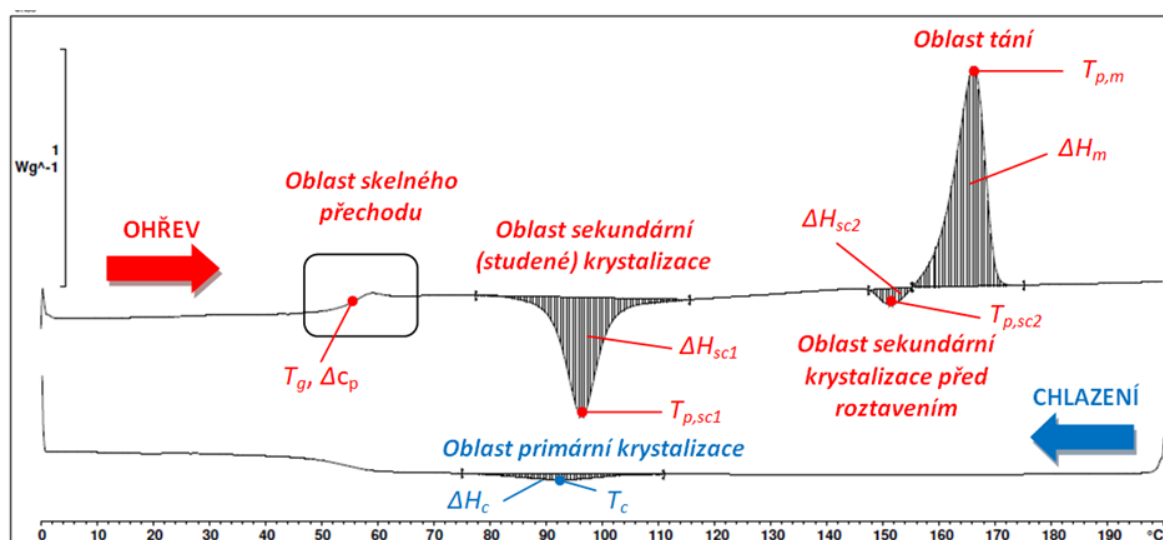
Za účelem odstranění vlivu tepelné historie materiálu (vzniklé např. při jeho zpracování) se provádí většinou dva teplotní cykly, přičemž hodnocení vlastností materiálu se stanovuje zpravidla až po 1. fázi ohřevu. Počátek tepelného cyklu by měl být zvolen aspoň 2 minuty před začátkem fázové přeměny materiálu, což při rychlosti ohřevu 10 °C/min odpovídá počáteční teplotě min. 20 °C pod teplotou fázové přeměny. Během ohřevu mohou ze vzorku rovněž unikát různé plynné zplodiny, které je žádoucí vhodným způsobem odvádět. Za tímto účelem byla v průběhu celé zkoušky měřicí cela proplachována řízenou atmosférou plynného dusíku (N₂).

Jednotlivé průběhy DSC křivek byly vyhodnoceny v softwarovém programu STARe. K přesnějšímu určení počátků a konců fázových přeměn byla použita 1. derivace DSC křivek, vyjadřující rychlost změny tepelného toku. Z průběhů křivek tepelného toku na teplotě byly stanoveny teploty skelného přechodu (T_g), dále teplotní „píky“ a změny měrných entalpií oblastí sekundárních krystalizací ($T_{p,sc1}$, $T_{p,sc2}$, ΔH_{SC1} , ΔH_{SC2}), tání ($T_{p,m}$, ΔH_m) a primární krystalizace ($T_{p,c}$, ΔH_c) daného vzorku. Na základě těchto dat mohl být vypočten i stupeň krystalinity materiálu (x_c) dle rovnice (5). Výsledné hodnoty měření byly zapsány do tab. 16.

$$x_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{SC2} - \Delta H_{SC1}}{\Delta H_{m,100} \cdot w_m} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

x_c	stupeň krystalinity	[%]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání	[J·g ⁻¹]
ΔH_{SC2}	změna měrné entalpie sekundární krystalizace před roztavením	[J·g ⁻¹]
ΔH_{SC1}	změna měrné entalpie sekundární (studené) krystalizace	[J·g ⁻¹]
$\Delta H_{m,100}$	změna měrné entalpie tání 100% krystalického polymeru (pro PLA = 93 [64])	[J·g ⁻¹]
w_m	hmotnostní podíl matrice PLA v kompozitu	[-]

Vybraná DSC křivka (pro jeden cyklus ohřevu a chlazení) je pro názornost včetně popisu důležitých parametrů zobrazena na obr. 40.



Obr. 40 Vybraná DSC křivka pro fázi ohřevu a chlazení s popisem jednotlivých dějů

Tab. 16 Naměřené hodnoty z DSC analýzy

Materiál a ST [dny]		ΔH_{SC1} [J·g ⁻¹]	ΔH_{SC2} [J·g ⁻¹]	ΔH_m [J·g ⁻¹]	ΔH_c [J·g ⁻¹]	x_c [%]	T_g [°C]	$T_{p,sc1}$ [°C]	$T_{p,sc1}$ [°C]	$T_{p,m}$ [°C]		$T_{p,c}$ [°C]
PLA	0	35,71	-	37,52	-	1,9	60,3	115,9	-	164,8	170,1	-
	30	33,97	-	37,33	-	3,6	60,6	113,0	-	163,5	170,1	-
	60	33,84	-	37,04	-	3,4	60,5	113,3	-	163,5	170,1	-
	90	36,06	-	37,78	-	1,8	60,3	115,8	-	164,2	170,0	-
	135	35,42	-	38,15	-	2,9	60,3	114,1	-	164,1	170,0	-
	195	34,23	-	37,49	-	3,5	60,3	113,4	-	163,5	170,0	-
	270	30,89	-	36,31	-	5,8	60,4	105,6	-	163,4	169,3	-
	365	34,77	-	38,47	-	4,0	60,1	113,4	-	163,3	169,9	-
PLA/SCG	0	18,11	1,27	29,46	2,15	13,5	56,1	98,7	152,4	167,4		90,9
	30	20,06	1,65	32,00	2,10	13,8	55,4	97,9	151,8	166,8		91,8
	60	20,05	1,81	31,72	2,37	13,3	55,5	97,7	151,9	166,9		91,6
	90	20,48	1,70	32,45	2,10	13,8	55,7	97,6	152,1	166,9		91,1
	135	20,73	1,80	33,25	2,21	14,4	55,3	97,1	151,7	166,4		92,1
	195	18,77	2,05	33,62	3,76	17,2	55,1	96,2	151,4	166,7		92,8
	270	21,64	1,76	34,38	2,12	14,8	55,4	97,2	152,2	166,9		92,5
	365	21,39	1,94	35,88	2,56	16,9	55,3	96,4	151,5	166,2		92,5
PLA/RH	0	23,13	0,44	31,10	1,23	10,1	60,2	104,0	155,7	169,1		94,3
	30	24,06	0,57	31,21	1,15	8,8	59,9	103,9	155,9	169,2		94,3
	60	23,94	0,70	30,83	1,09	8,3	60,2	103,7	156,0	169,4		94,1
	90	22,94	0,88	30,45	1,29	8,9	60,1	103,2	155,7	169,1		94,4
	135	21,47	0,71	31,16	2,68	12,1	60,1	103,6	155,7	169,4		95,5
	195	21,69	1,11	30,63	2,37	10,5	59,8	102,5	155,2	168,6		95,8
	270	23,47	0,57	30,81	1,08	9,1	60,0	103,4	155,9	168,9		93,8
	365	23,78	0,81	33,08	1,80	11,4	59,7	103,0	155,8	168,9		95,0

3.4.7 Studium povrchu a morfologie lomových ploch (SEM)

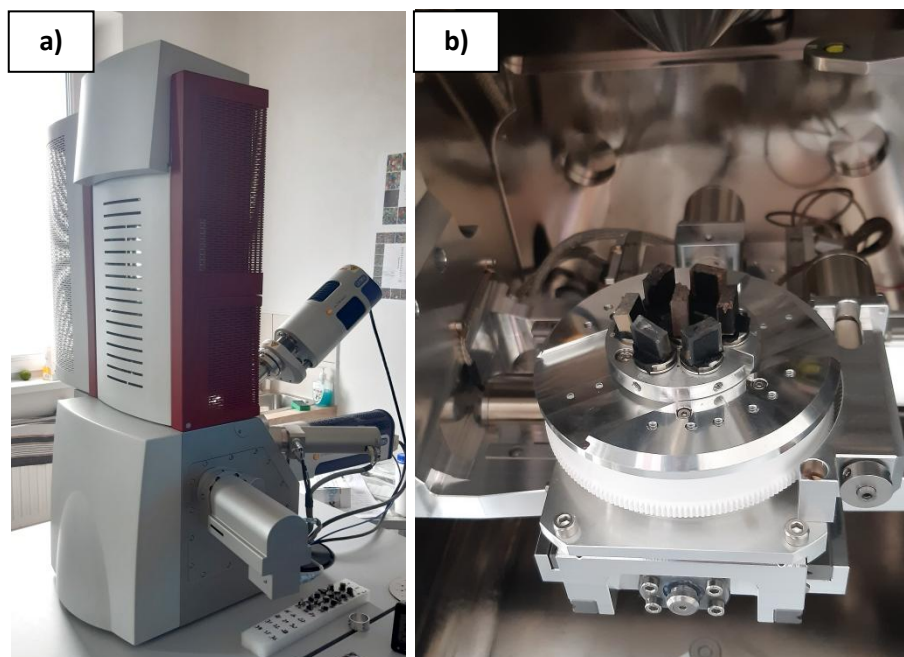
Vnější povrch i morfologie lomových ploch biokompozitních systémů a biopolymeru PLA byly hodnoceny pomocí skenovací (rastrovací) elektronové mikroskopie (SEM). K tomuto účelu byl použit skenovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA3 (obr. 41a).

Pro studium vnějšího povrchu materiálových systémů byly ze zkušebních těles odebrány vzorky požadované velikosti. Samotná příprava vzorků spočívala v jejich umístění na hliníkové terčíky a upevnění oboustrannou lepicí uhlíkovou páskou. Za účelem zvýšení povrchové vodivosti vzorků a zvětšení produkce sekundárních elektronů byl povrch vzorků pokoven vodivou vrstvou slitiny platiny a paladia v nanesené tloušťce 6 nm. Proces povrchového nanášení kovů probíhal v pokovovacím zařízení Leica EM ACE 200.

Takto připravené vzorky byly umístěny do vakuové komory (obr. 41b) mikroskopu, kde na jejich povrch postupně po „řádcích“ dopadal úzký svazek urychlených elektronů. Výsledný obraz pozorovaného povrchu byl sestaven na základě zpracovaného signálu vzniklého detekcí sekundárních a/nebo odražených elektronů z povrchu vzorku.

Příprava vzorků pro studium morfologie lomových ploch probíhala obdobným způsobem jako pro hodnocení povrchu, pouze s tím rozdílem, že zkušební tělesa určená pro studium lomových ploch byla nejprve zmrazena v tekutém dusíku o teplotě $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a následně přeražena na rázovém kladivu Resil Ceast 5.5. Teprve poté byly vzorky opatrně uchyceny na hliníkové terčíky tak, aby nedošlo k poškození lomových ploch.

Vybrané snímky povrchu i lomových ploch jsou zobrazeny v diskuzi výsledků v kap. 4.6.



Obr. 41 a) Skenovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA3 **b)** Vzorky umístěné ve vakuové komoře

4 Vyhodnocení a diskuze výsledků měření

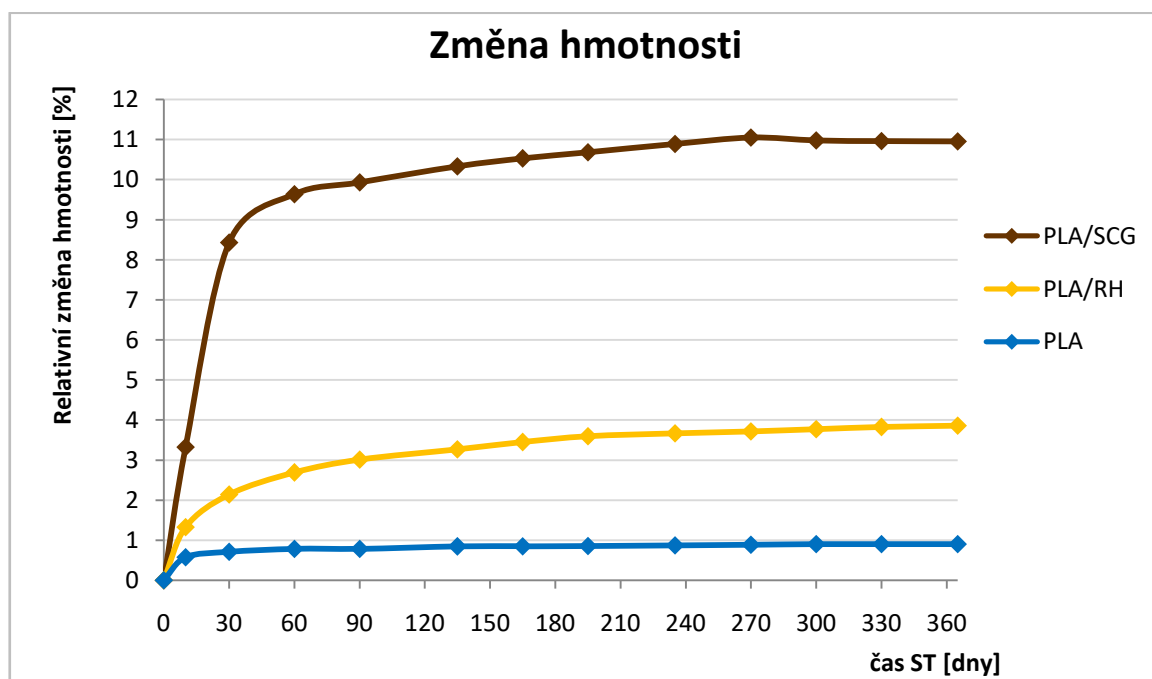
V následujících kapitolách jsou vyhodnoceny naměřené hodnoty a pozorované změny zkoumaných mechanických, strukturních a termických vlastností biokompozitů a neplněného biopolymeru PLA po jejich umístění ve sladkovodním prostředí.

V předchozích kapitolách byly uvedeny výsledky, resp. průměrné hodnoty a jejich směrodatné odchylky, z primárních naměřených hodnot. Pro statistické zpracování dat je však vhodné nejprve posoudit, zda výběrové soubory neobsahují extrémní odlehlé hodnoty, které by mohly ovlivňovat odhadovanou střední hodnotu výběru a tím zkreslovat interpretovaná data.

Ověření přítomnosti odlehlých hodnot bylo provedeno u výběrových souborů, kde byly k dispozici hodnoty z aspoň 5 uskutečněných měření – konkrétně u hodnot E_t , σ_m , E_f , σ_f , a_{CU} získaných z tahové, ohybové, popř. rázové zkoušky. K identifikaci odlehlých hodnot byl použit Dean-Dixonův statistický test (Q-test), který je vhodný pro testování souborů s neznámým rozdělením a malým počtem měření ($n < 25$) [65]. Odlehlé hodnoty byly určeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ s pomocí programu Minitab 17.

4.1 Vyhodnocení změny hmotnosti a nasákavosti

Z naměřených dat uvedených v tab. 10 lze pozorovat převážně rostoucí trend změny hmotnosti vzorků, který je způsoben především nasákavostí materiálů (schopností absorbovat vodu). Nasákavost, vyjádřenou jako poměr přijatého hmotnostního množství kapaliny k hmotnosti původního vysušeného vzorku, lze pozorovat i v sestrojeném grafu (obr. 42), zobrazujícího průběh relativních hmotnostních změn v závislosti na době expozice vzorků ve vodním prostředí.



Obr. 42 Relativní změny hmotnosti vzorků v závislosti na jejich době umístění ve sladkovodním prostředí

Nejvyšší rychlost přírůstků hmotnosti byla zaznamenána v počátcích experimentu, kdy byl rozdíl obsahu vlhkosti výchozích vzorků a prostředí vody největší. Postupem času (zhruba po 20 dnech) rychlost nasákavosti klesala, a tím se zmenšovaly i relativní přírůstky hmotnosti.

Z grafu je dále patrné, že nejnižší nasákavost z testovaných materiálů vykazovaly dle předpokladů vzorky z čistého PLA, jelikož neobsahovaly přírodní plnivo, které má zpravidla vysokou tendenci absorbovat vlhkost z okolního prostředí. U těchto vzorků se po zhruba 300 dnech hmotnost už dále neměnila a relativní přírůstek na konci experimentu činil necelé 1 %. V porovnání s neplněným PLA vykazovaly biokompozitní materiály dle očekávání větší nasákavost, která byla zapříčiněna přítomností přírodního plniva v matrici. U PLA/RH byl relativní přírůstek hmotnosti na konci experimentu téměř 4 % a jednoznačně největší množství vody absorbovaly vzorky z PLA/SCG, u kterých vlivem vysoké nasákavosti kávové sedliny vzrostla hmotnost už po 60 dnech ve vodě téměř o 10 %, přičemž její maximální zaznamenaný přírůstek činil 11 %.

Během období trvání experimentu nebyl zaznamenán pokles hmotnosti vzorků PLA ani PLA/RH, který by mohl indikovat degradaci materiálu. Mírný úbytek hmotnosti byl pozorován pouze u vzorků PLA/SCG, jejichž nejvyšší dosažená hmotnost činila 15,505 g (po 270 dnech ve vodě) a poté pozvolna klesala až na hodnotu 15,492 g naměřenou na konci experimentu. Vzhledem k tomu, že tento pokles nepředstavuje ani 0,1 % z nejvyšší naměřené hodnoty, lze tento úbytek hmotnosti považovat za statisticky nevýznamný a pro hodnocení degradace materiálu nezpůsobilý. Na druhou stranu je třeba brát v potaz, že u polymerních materiálů by musela být degradace v pokročilejším stádiu, aby se projevila výraznějším úbytkem jejich hmotnosti. Pro posouzení, zda se u vzorků PLA/SCG jednalo skutečně o pokles hmotnosti vlivem degradace, bylo třeba tyto změny sledovat v delším časovém období, než představoval tento experiment.

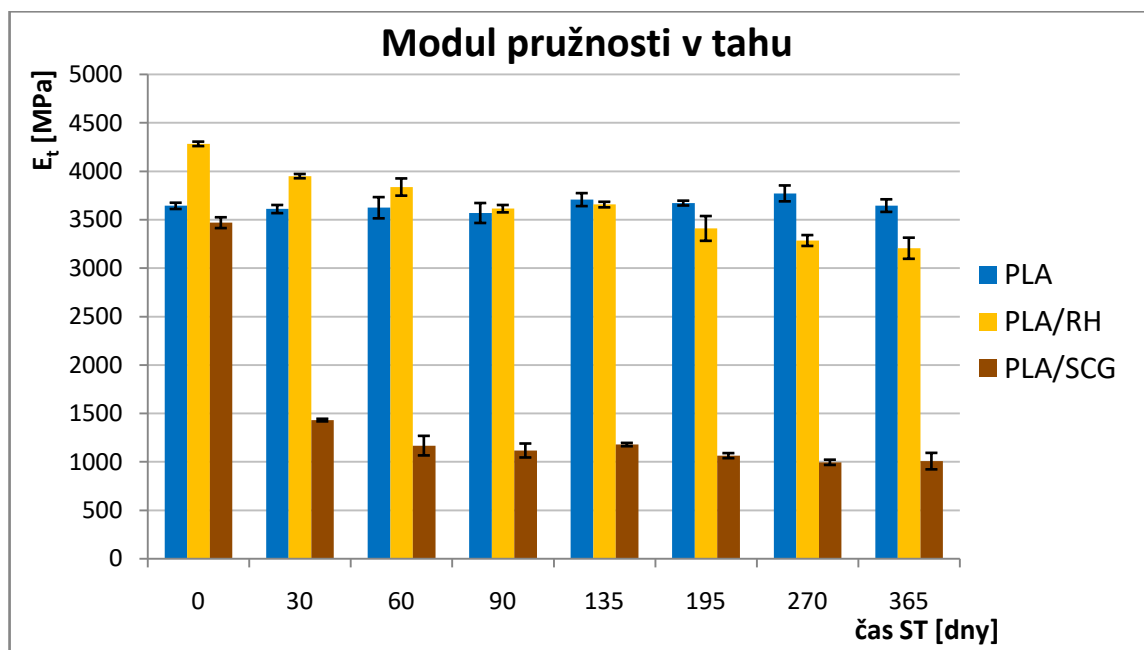
4.2 Vyhodnocení tahových vlastností

Na základě průměrných hodnot stanovených při tahové zkoušce (po případné eliminaci odlehlých hodnot) byly sestaveny grafy modulu pružnosti v tahu (E_t), meze pevnosti v tahu (σ_m) a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}) v závislosti na době umístění vzorků ve vodním prostředí.

4.2.1 Modul pružnosti v tahu

První hodnocenou veličinou z tahové zkoušky byl modul pružnosti v tahu (E_t), jehož průběhy průměrných hodnot včetně směrodatných odchylek lze pro jednotlivé materiály v závislosti na jejich době umístění ve vodě pozorovat na obr. 43.

Při porovnání výsledků modulu pružnosti v tahu mezi původními nezestárlými vzorky je evidentní nárůst hodnot u biokompozitního systému PLA/RH oproti vzorkům z čistého PLA, a to přibližně o 18 %. K obdobným závěrům dospěli i Bojan Dimzoski a kol. ve své studii [66], kde vzorky s PLA matricí vykazovaly po přidání 20 hm. % rýžových slupek nárůst modulu pružnosti v tahu dokonce 25 %. Výsledky měření tedy potvrzují, že tuhé rýžové slupky zastávají v matrici PLA funkci vyztužujícího plniva. U biokompozitů PLA/SCG lze naopak pozorovat mírný pokles modulu pružnosti v tahu, a to téměř o 5 % vzhledem k čistému PLA.



Obr. 43 Modul pružnosti v tahu v závislosti na době umístění vzorků ve sladkovodním prostředí

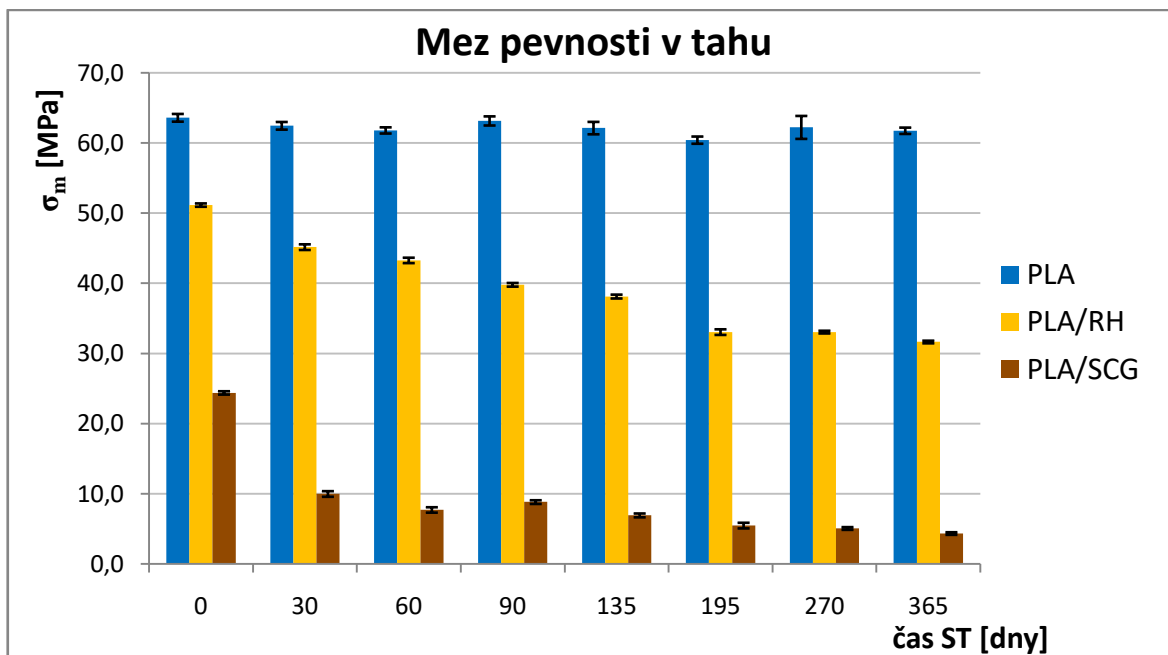
Podstatnější rozdíly mezi jednotlivými materiálovými systémy nastaly po jejich umístění do sladkovodního prostředí. Zatímco u čistého PLA se modul pružnosti v tahu během celého experimentu nijak výrazně nezměnil, u biokompozitních struktur jeho hodnoty značně poklesly. Především u vzorků PLA/SCG byla zaznamenána výrazná ztráta tuhosti už po 30 dnech expozice ve vodě, kdy modul pružnosti v tahu klesl cca o 60 % z původní průměrné hodnoty 3470 MPa, přičemž jeho celková ztráta na konci experimentu činila cca 70 %. Tento výrazný pokles lze přičítat jednak změně struktury částic kávové sedliny v průběhu experimentu a dále především jejich schopnosti značně přijímat vlhkost, kterou absorbují i dovnitř polymeru. Tím dochází k vzájemnému oddalování makromolekul a poklesu mezimolekulárních sil polymeru, což se v konečném důsledku projeví snížením jeho modulu pružnosti a meze pevnosti v tahu.

Pokles modulu pružnosti v tahu byl zaznamenán také u vzorků PLA/RH, avšak s menší počáteční směrnici křivky než u PLA/SCG. Patrný je i jeho odlišný charakter průběhu v čase, který byl u PLA/RH (na rozdíl od PLA/SCG) přibližně lineární. Počáteční vyztužující efekt rýžových slupek v matrici PLA se po umístění vzorků do vody začal časem vytrácet a už po 90 dnech vykazoval

modul pružnosti v tahu u PLA/RH srovnatelné hodnoty jako u čistého PLA. Na konci experimentu poklesly u biokompozitu PLA/RH průměrné hodnoty modulu pružnosti v tahu o 25 % z výchozí průměrné hodnoty 4284 MPa.

4.2.2 Mez pevnosti v tahu

Další hodnocenou veličinou u tahových vlastností materiálů byla mez pevnosti v tahu, jejíž průměrné hodnoty se směrodatnými odchylkami byly přeneseny do grafické závislosti na době umístění vzorků ve vodě (obr. 44).



Obr. 44 Mez pevnosti v tahu v závislosti na době umístění vzorků ve sladkovodním prostředí

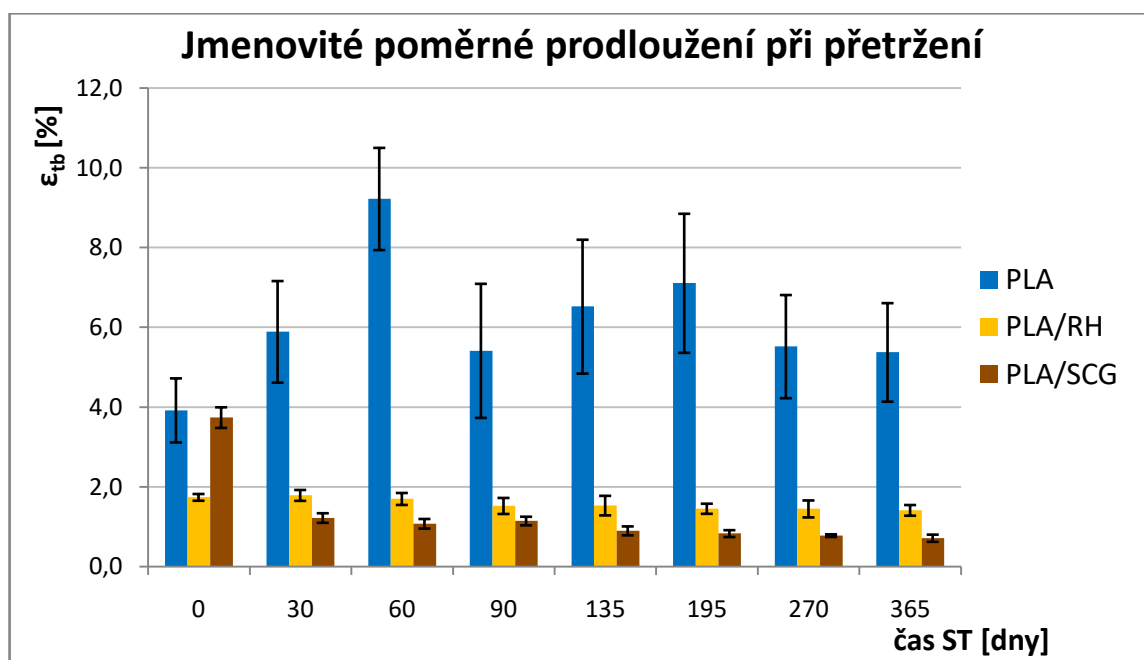
Mez pevnosti v tahu u nezestárlých vzorků z čistého PLA se pohybovala kolem průměrné hodnoty 63 MPa, která odpovídá výrobcem deklarované hodnotě (62 MPa). Podobně jako u modulu pružnosti v tahu lze i u výsledků mezí pevnosti v tahu čistého PLA pozorovat téměř konstantní průběh po celou dobu trvání experimentu. Tento jev opět splňuje předchozí očekávání a potvrzuje závěry studií uvedených v teoretické části (kap. 2.7.5), že stupeň biodegradace PLA ve vodním prostředí za těchto podmínek je srovnatelný s konvenčními petrochemickými plasty.

Přidáním přírodních plniv do matrice PLA došlo (ještě před umístěním vzorků do vody) k poklesu jejich meze pevnosti v tahu oproti neplněnému PLA, a to jak u biokompozitů PLA/SCG (o 62 %) tak i u PLA/RH (o 20 %). Tento pokles pevnosti lze přičítat např. nepravidelnému geometrickému tvaru částic plniva, který nepodporuje přenos napětí z polymerní matrice do výztuže, popř. nedostatečné mezifázové adhezi hydrofilních přírodních plniv umístěných v hydrofobní PLA [66].

U biokompozitů byly zaznamenány v průběhu experimentu obdobné trendy poklesu hodnot meze pevnosti v tahu jako u modulu pružnosti v tahu. Zatímco časový průběh hodnot meze pevnosti v tahu u PLA/RH byl přibližně lineární, u PLA/SCG byl zaznamenán největší propad hodnot (o 60 % původní hodnoty) po 30 dnech experimentu, přičemž jejich další pokles v průběhu měření už nevykazoval skokové změny. Na konci experimentu činila průměrná hodnota meze pevnosti v tahu u PLA/SCG pouhých 4,4 MPa, což je ztráta o více než 82 % z původní hodnoty 24,4 MPa (a téměř o 93 % oproti čistému PLA). To vypovídá o značném vlivu sladkovodního prostředí na mechanické vlastnosti PLA/SCG. U vzorků PLA/RH poklesly průměrné hodnoty meze pevnosti v tahu z původních 51 MPa na 31 MPa, celkově tedy téměř o 40 %.

4.2.3 Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení

Posledním parametrem vyhodnocovaným u tahové zkoušky bylo jmenovité poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}), resp. celková tažnost, jejíž grafická závislost na době umístění vzorků ve sladkovodním prostředí je zobrazena na obr. 45.



Obr. 45 Celková tažnost vzorků v závislosti na jejich době umístění ve sladkovodním prostředí

Biopolymer PLA vykazuje obecně chování křehkého materiálu s nízkou tažností, která je navíc velmi citlivá na různé metodické a materiálovými faktory jako např. způsob zpracování PLA, velikost vnitřní napjatosti v díle, rovnoměrnost geometrických rozměrů testovaných vzorků, strukturní morfologie, podmínky zkoušení apod. Z těchto důvodů je z obr. 45 patrný velký rozptyl a výkyv hodnot tažností u neplněného PLA, jejíž hodnocení v časovém průběhu se ukázalo s ohledem na směrodatné odchylky naměřených hodnot jako irelevantní.

Celková tažnost biokompozitů PLA/SCG vykazovala (obdobně jako u modulu pružnosti v tahu či mezi pevnosti v tahu) exponenciální průběh se skokovým poklesem hodnot po 30 dnech experimentu (téměř 70 % z původní hodnoty). Na konci experimentu byla průměrná hodnota tažnosti pouhých 0,72 %, což činí z původní průměrné hodnoty 3,7 % pokles přibližně 80 %.

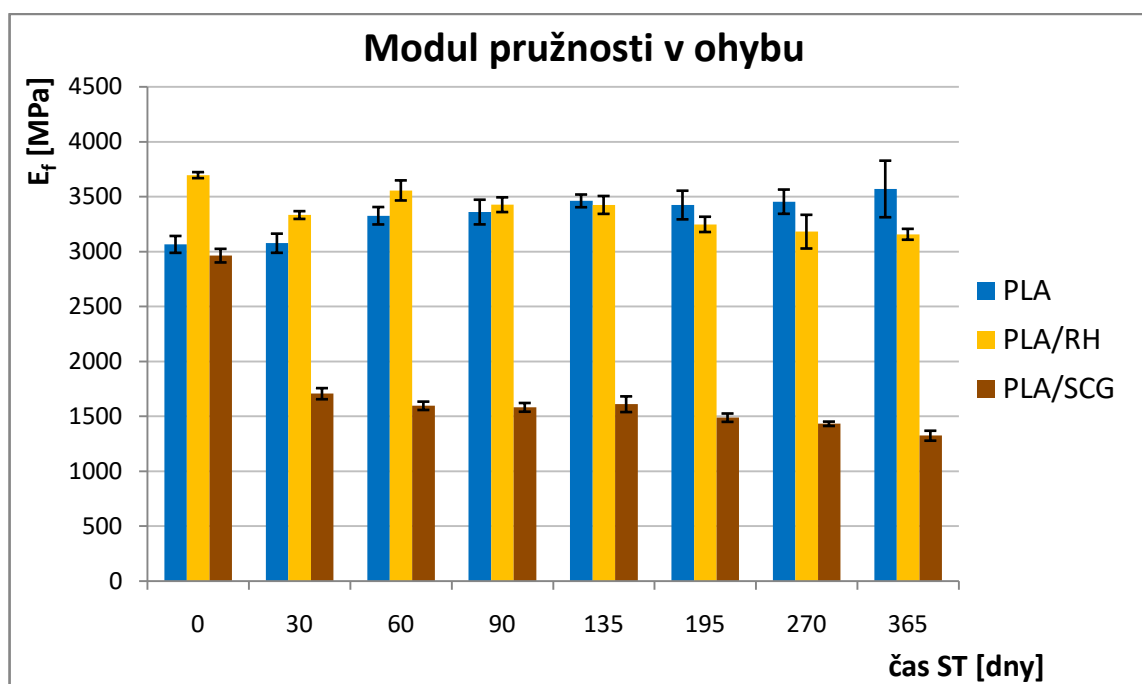
Přidáním rýžových slupek do matrice PLA klesla tažnost vzorků o polovinu a tyto hodnoty, pohybující se v rozmezí $1,5 \pm 0,2$ %, vykazovaly vzorky PLA/RH po celou dobu experimentu.

4.3 Vyhodnocení ohybových vlastností

Obdobně jako u tahových vlastností, byly i pro hodnocení ohybových vlastností na základě průměrných hodnot sestrojeny grafické závislosti modulu pružnosti v ohybu (E_f) a meze pevnosti v ohybu (σ_{fM}) na době umístění vzorků ve vodě.

4.3.1 Modul pružnosti v ohybu

Výsledné průměrné hodnoty modulu pružnosti v ohybu se směrodatnými odchylkami jsou v závislosti na době umístění vzorků ve vodě uvedeny v grafu na obr. 46.



Obr. 46 Modul pružnosti v ohybu v závislosti na době umístění vzorků ve sladkovodním prostředí

Z výsledků měření u nezestárlých vzorků lze zkonstatovat, že přidáním rýžových slupek do matrice PLA došlo k nárůstu modulu pružnosti v ohybu o 20 % oproti neplněnému PLA. To potvrzuje i výsledek studie [66], ve které tento nárůst činil 19,3 %. Oproti tomu průměrné hodnoty modulu pružnosti v ohybu u matrice PLA plněné kávovou sedlinou vykazovaly mírný pokles, který se však s ohledem na směrodatné odchylky v rámci statistického vyhodnocení nejví jako významný.

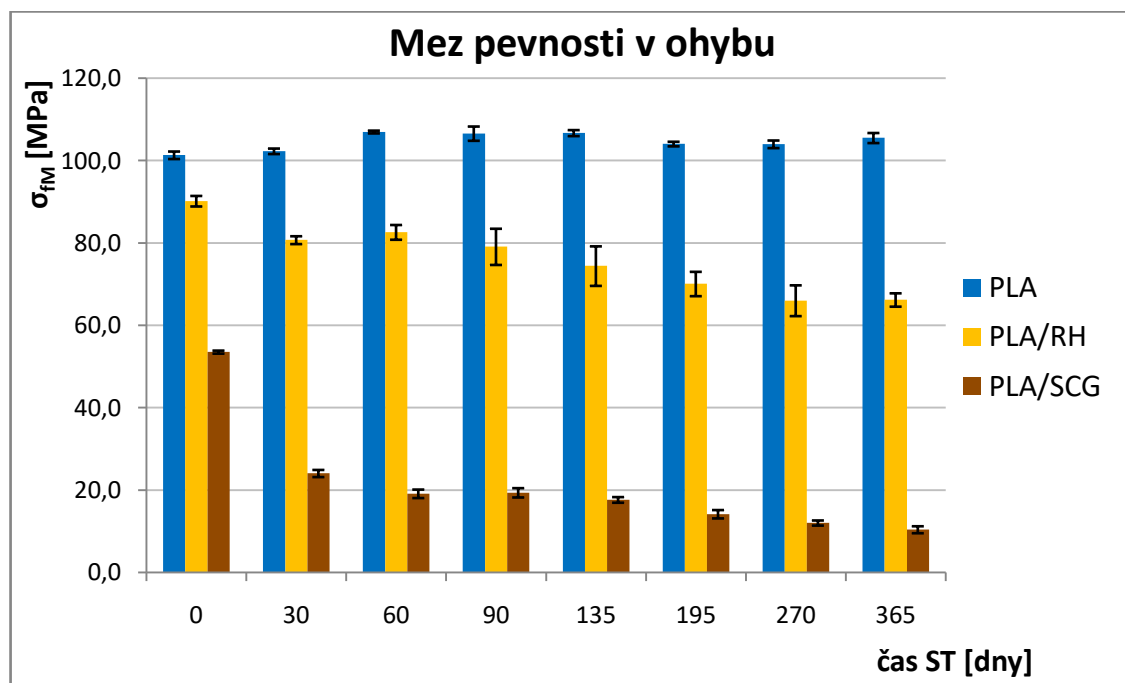
Výrazný pokles těchto hodnot u vzorků PLA/SCG však nastal po jejich umístění do vody, kdy byl po 30 dnech zaznamenán skokový pokles modulu pružnosti v ohybu (o 42 % vzhledem k výchozí průměrné hodnotě 2963 MPa). Tyto průměrné hodnoty se již při dalších měřeních v průběhu experimentu výrazně neměnily. Modul pružnosti v ohybu se ve sledovaném časovém období snížil také u vzorků PLA/RH, jejichž průměrné hodnoty klesly přibližně o 14 %, z výchozí hodnoty 3696 MPa na 3158 MPa.

Celkový procentuální pokles průběhu modulu pružnosti v ohybu na konci experimentu vztažený k původním hodnotám není u biokompozitů (PLA/SCG o 55 %, PLA /RH o 14 %) tak výrazný jako pokles průběhu modulu pružnosti v tahu (PLA/SCG o 71 %, PLA/RH o 25 %).

U neplněného PLA si lze naopak povšimnout mírného nárůstu modulu pružnosti v ohybu během sledovaného období. Jak již bylo zmíněno, degradační procesy materiálů na bázi polymeru probíhají přednostně v amorfních oblastech, kterých je zpravidla nejvíce na povrchu vzorku. Dalo by se tedy předpokládat, že v těchto povrchových vrstvách mohlo dojít v průběhu času k relativnímu nárůstu krystalických oblastí. Zvýšení stupně krystalinity u polymerů vede obecně i ke zvýšení jejich pevnosti a modulu pružnosti.

4.3.2 Mez pevnosti v ohybu

Podobně jako u modulu pružnosti v ohybu lze i u grafické závislosti průměrných hodnot meze pevnosti v ohybu na čase (viz obr. 47) pozorovat pro jednotlivé materiály analogické charaktery časových průběhů jako u meze pevnosti z tahových zkoušek (obr. 44).



Obr. 47 Mez pevnosti v ohybu v závislosti na době umístění vzorků ve sladkovodním prostředí

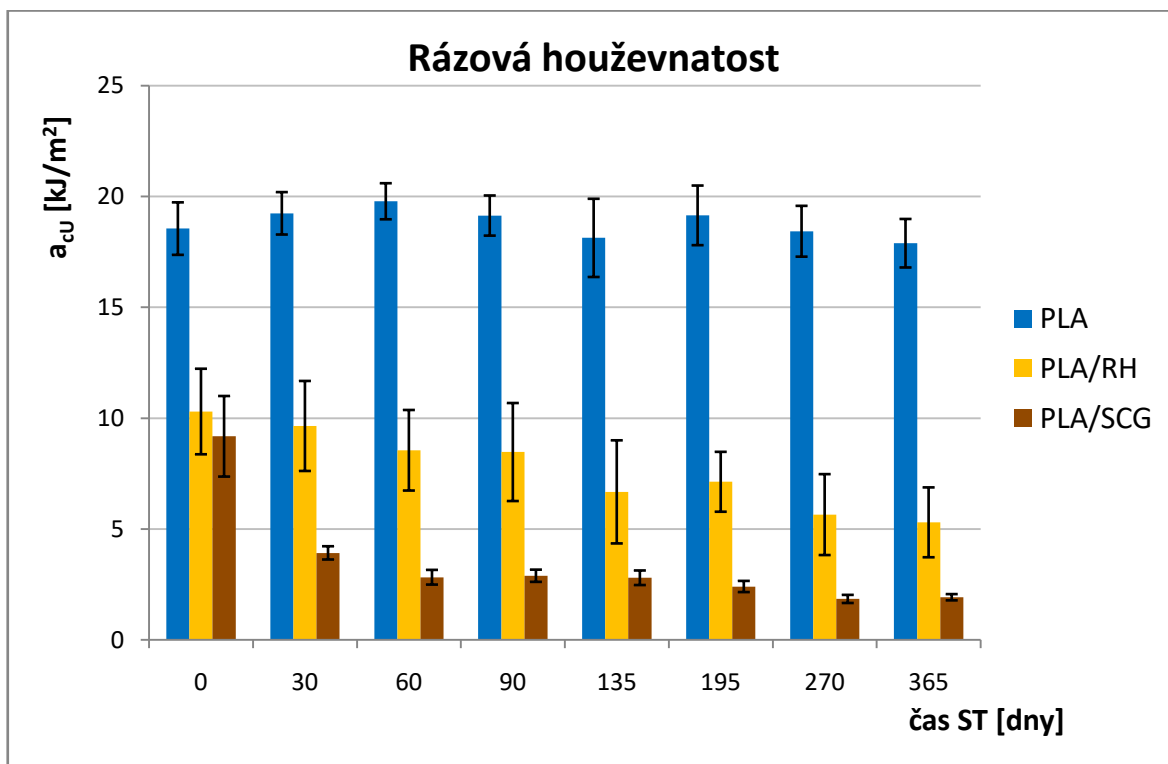
Zkušební vzorky z neplněného PLA vykazovaly před umístěním do vody průměrnou hodnotu meze pevnosti v ohybu 101 MPa. Ta se po přidání přírodních plniv do matrice PLA snížila, u PLA/SCG přibližně na polovinu a u PLA/RH cca o 10 % vzhledem k neplněnému PLA.

Na hodnoty meze pevnosti v ohybu u biokompozitů se po jejich umístění do vody projevily účinky tohoto prostředí, přičemž zatímco u vzorků PLA/SCG klesala pevnost v ohybu v čase exponenciálně, u PLA/RH přibližně lineárně. U biokompozitů PLA/SCG poklesla během sledovaného období průměrná hodnota meze pevnosti v ohybu celkem o 81 %, u PLA/RH o 27 %, vzhledem k jejich počátečním průměrným hodnotám.

Na rozdíl od biokompozitních struktur došlo u neplněného PLA během experimentu k mírnému navýšení hodnot mezí pevnosti v ohybu oproti jeho výchozím hodnotám (podobně jako u modulu pružnosti v ohybu). Možné důvody tohoto jevu jsou uvedeny v kapitole 4.3.1, věnující se vyhodnocení modulu pružnosti v ohybu.

4.4 Vyhodnocení rázové houževnatosti (Charpy)

Stejně jako u vyhodnocení předchozích provedených mechanických zkoušek byly na základě změřených a vypočtených průměrných hodnot sestrojeny grafické závislosti rázové houževnatosti na době umístění vzorků ve vodě (viz obr. 48).



Obr. 48 Rázová houževnatost v závislosti na době umístění vzorků ve sladkovodním prostředí

Z hlediska hodnocení rázové houževnatosti vykazovaly vzorky (především PLA a PLA/RH) velký rozptyl hodnot, který byl však vzhledem ke křehké povaze PLA a vyztužujícího plniva očekávatelný. Pro kompozity obecně je velký rozptyl hodnot rázové houževnatosti velmi obvyklý jev. U biokompozitů PLA/RH mohou navíc působit tvrdé částice mletých rýžových slupek v matrici PLA jako koncentrátoři napětí, které mohou podporovat rozvoj trhlin, a tím značně ovlivňovat hodnoty rázové houževnatosti jednotlivých zkušebních těles.

Z výsledků měření u nezestárých vzorků je možno dále konstatovat, že přidáním částicových plniv (RH, SCG) do matrice PLA došlo k předpokládanému poklesu rázové houževnatosti, a to přibližně na poloviční hodnoty oproti neplněné matrici PLA. Tato skutečnost jen potvrzuje negativní účinky částicového plniva na rázovou houževnatost kompozitů popsanou v kap. 2.2 teoretické části, jelikož částice v kompozitu (až na výjimky) zpravidla nedokážou zdaleka tak efektivně absorbovat mechanickou energii, tlumit rázy a přenášet vnější napětí jako vlákna u vláknových kompozitů. Obecně vykazují i horší schopnost zamezit šíření trhlin.

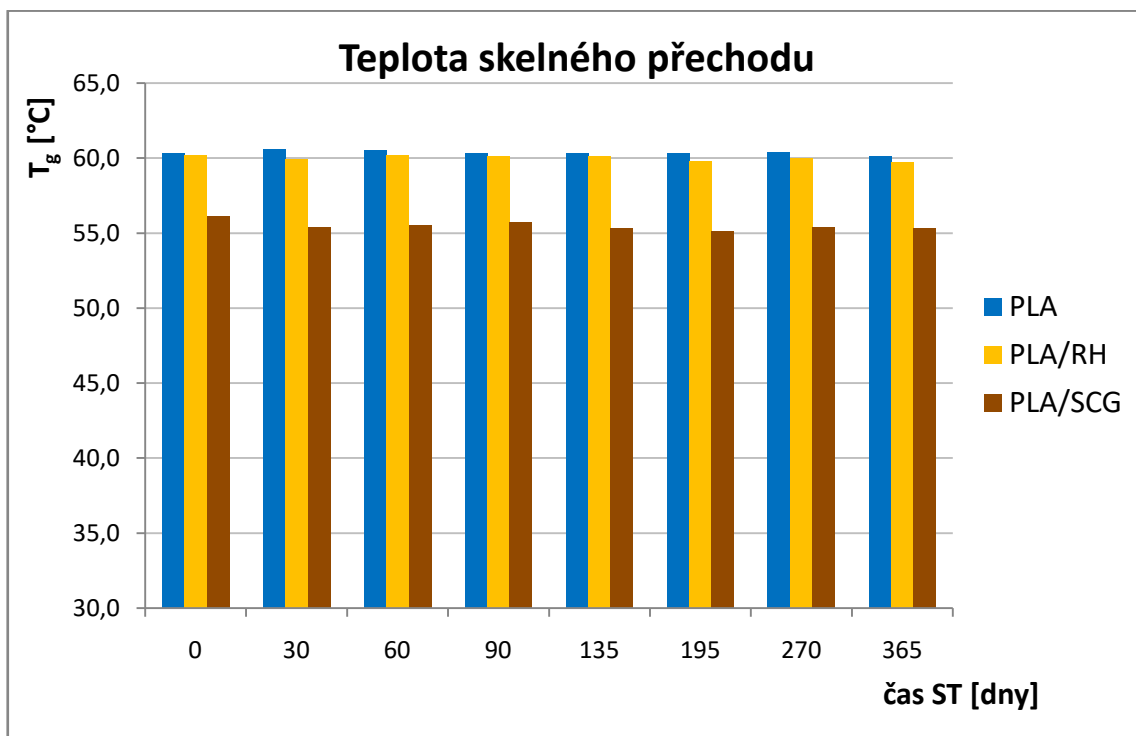
V průběhu sledovaného období vykazovala čistá matrice PLA prakticky konstantní průměrné hodnoty (cca 18 kJ/m^2). Přestože lze pozorovat u některých výsledků vzestupný popř. klesající trend střední hodnoty rázové houževnatosti, s ohledem na rozptyl naměřených hodnot vyjádřený směrodatnou odchylkou, je tento trend statisticky nevýznamný. Na základě tohoto jevu lze usuzovat, že k degradaci neplněného PLA ve sledovaném období za těchto podmínek testování nedošlo v takovém rozsahu, aby to ovlivnilo jeho rázovou houževnatost.

Oproti čistému PLA se u obou biokompozitních systémů (PLA/RH i PLA/SCG) projeví časové účinky degradace materiálu na změny rázové houževnatosti. Rázová houževnatost biokompozitu PLA/RH klesla na konci sledovaného období zhruba na polovinu z výchozí průměrné hodnoty 10 kJ/m^2 . U PLA/SCG byl zaznamenán největší úbytek hodnot po 30 dnech experimentu, kdy klesla průměrná hodnota rázové houževnatosti o 58 % z původní hodnoty $9,2 \text{ kJ/m}^2$. Konečná průměrná hodnota energie potřebné k přeražení vzorku ($1,9 \text{ kJ/m}^2$), představující cca 20 % původní hodnoty, svědčí buď o značném zkřehnutí materiálu, nebo porušení funkce plniva.

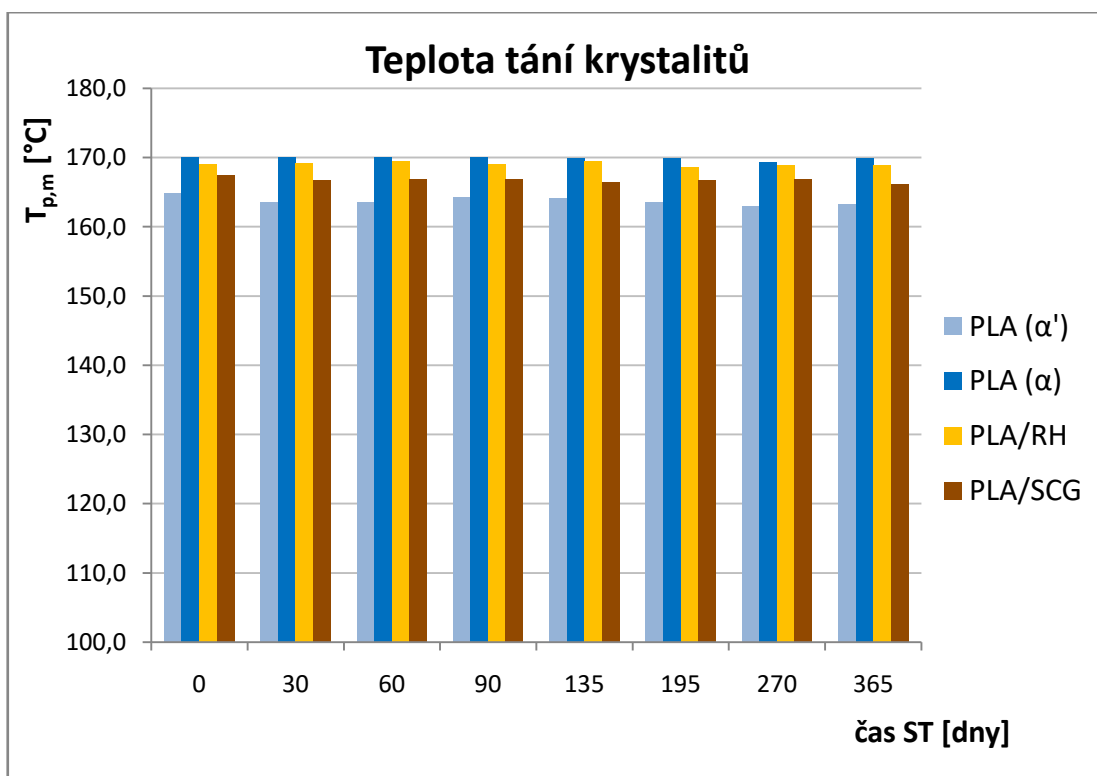
4.5 Vyhodnocení strukturních a termických změn z DSC analýzy

Pro hodnocení termických a strukturních vlastností vzorků (a jejich změn v důsledku degradace) byla použita metoda DSC. U materiálů byly sledovány a hodnoceny především teplotní a fázové přeměny a dále jejich případný posun teplot v průběhu sledovaného období. Pokles teplot skelného přechodu (T_g) a teploty tání (T_m) polymeru během biodegradace by mohly indikovat štěpení esterových vazeb na látky s nižší molekulovou hmotností. Naopak posun teplot k vyšším hodnotám může být pozorován v důsledku zvýšení stupně krystalinity, způsobené degradací lépe přístupných amorfních oblastí.

Ze stanovených hodnot přechodových teplot zesklennění a tání (viz tab. 16) byly sestaveny jejich grafické průběhy v závislosti na době umístění vzorků ve vodě (obr. 49, obr. 50).

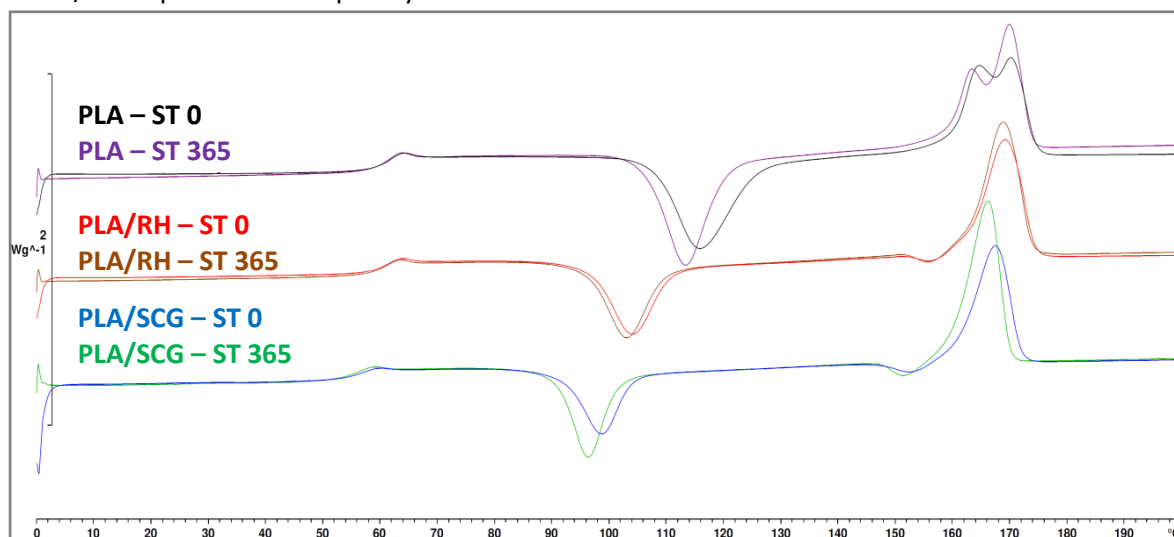


Obr. 49 Teplota skelného přechodu v závislosti na době umístění vzorků ve sladkovodním prostředí



Obr. 50 Teplota tání krystalitů v závislosti na době umístění vzorků ve sladkovodním prostředí
(pozn.: PLA (α') – teplota tání krystalitů α' ; PLA (α) – tání krystalitů α [64])

Z výsledků měření je patrné, že přechodové teploty (T_g i $T_{p,m}$) stanovené u nezestárlých biokompozitů jsou srovnatelné s teplotami čisté matrice PLA, jejíž hodnoty odpovídají hodnotám uvedeným výrobcem ($T_g = 60\text{ °C}$, $T_m = 170\text{ °C}$). Přidáním rýžových slupek do matrice PLA byl pozorován jen nepatrný pokles přechodových teplot a po přidání kávové sedliny se hodnoty T_g i $T_{p,m}$ snížily přibližně o 5 °C . U některých DSC křivek ohřevu byl v oblasti tání pozorován dvojitý endotermní pík (viz obr. 51), který signalizuje existenci dvou forem krystalických struktur v materiálu PLA (α a α'). Průběh menšího endotermního píku zobrazuje proces tání metastabilních α' -krystalitů. Tyto krystality, díky své neuspořádané struktuře a pohyblivějším makromolekulám, tají při nižší teplotě a poté rekrytalizují do stabilnějších α -krystalitů, jejichž tání probíhá za vyšší teploty [64]. Výskyt metastabilních α' -krystalitů byl po přidání přírodních plniv eliminován, jak je vidět i z obr. 51 znázorňujícího DSC křivky 2. ohřevu jednotlivých materiálů v čase 0 a 365 dní. Z tohoto obrázku je dále patrný posun teplot primární studené krystalizace biokompozitů PLA/RH a PLA/SCG v porovnání s neplněným PLA.



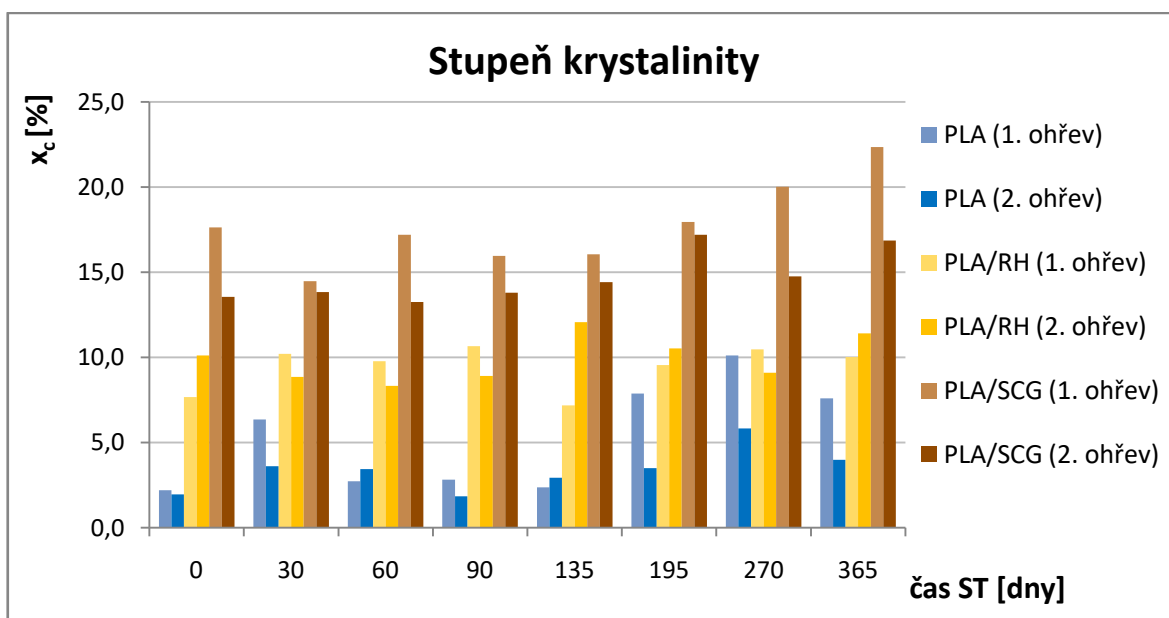
Obr. 51 DSC křivky (z 2. ohřevu) jednotlivých materiálů pro ST 0 a ST 365

Hlavními sledovanými parametry DSC analýzy byly přechodové teploty (T_g a $T_{p,m}$) a jejich případné změny v průběhu sledovaného období experimentu. Jelikož se za těchto testovacích podmínek, na základě poznatků v teoretické části, neočekával výraznější stupeň degradace PLA, nebyly tudíž předpokládány ani změny a posuny jeho přechodových teplot, což se na základě výsledků experimentu potvrdilo. Zajímavé však může být zjištění, že časová změna přechodových teplot nebyla pozorována (navzdory očekávání) ani u biokompozitních vzorků a v průběhu experimentu zůstaly jejich hodnoty téměř konstantní. U polymerů je obecně známo, že aby bylo možno pozorovat pokles hodnot přechodových teplot, musela by se zvýšit pohyblivost makromolekul napříč jejich řetězci. Jedním z možných příčin zvýšení jejich mobility by mohlo být např. štěpení vazeb makromolekul a postupné zkracování jejich řetězců vedoucího následně ke vzniku oligomerů či monomerů. Z výsledků DSC analýzy lze však usuzovat, že pokud docházelo ke

zkracování řetězců makromolekul a strukturním změnám v polymeru vlivem degradačních procesů, tak nikoliv v takové míře, aby došlo ke snížení přechodových teplot.

Dalším hodnoceným parametrem DSC analýzy byl stupeň krystalinity a jeho vývoj v čase během experimentu. Zatímco hodnoty stupně krystalinity stanovené z 2. křivky ohřevu, vypovídají o schopnosti materiálu krystalizovat za daných podmínek 1. teplotního cyklu, stupeň krystalinity stanovený z 1. křivky ohřevu odráží výchozí stav materiálu. Za účelem hodnocení podílu krystalických fází a jejich změn v důsledku degradace tak byla použita křivka z 1. ohřevu a spolu s hodnotami stupně krystalinity stanovené z 2. ohřevu byly přeneseny do grafu (viz obr. 52).

Vzorky z čistého PLA vykazovaly nízký podíl krystalických oblastí (přibližně 2 %), který se však několikanásobně zvýšil po přidání přírodních plniv, u PLA/SCG téměř na 15 % a u PLA/RH na 10 %. To potvrzuje závěry i jiných studií [23], že částice RH a SCG působí v polymerní matici jako nukleační činidla pro vznik krystalických zárodků.



Obr. 52 Stupeň krystalinity v závislosti na době expozice vzorků ve sladkovodním prostředí

K hodnocení změn podílu krystalických oblastí materiálu, projevujících se vlivem biodegradace jen v nepatrném rozsahu, se metoda DSC analýzy ukázala jako nepříliš vhodná. Zkušební vzorky, odebrané z příčného průřezu středové části těles, totiž nemusí při DSC analýze vykazovat výraznou změnu krystalinity, pokud k biodegradaci docházelo např. pouze lokálně nebo v povrchových vrstvách materiálu. Z uvedeného grafu lze sice pozorovat určité rostoucí trendy stupně krystalinity (především u PLA/SCG), které by bylo teoreticky možné připisovat degradačním procesům v amorfních oblastech, avšak vzhledem ke značnému kolísání hodnot výsledků se nelze k tomuto závěru s jistotou přiklonit. Dále je nutné brát v potaz, že stupeň krystalinity stanovený pomocí DSC analýzy je podstatně ovlivněn mnoha faktory, např. homogenitou, místem odebrání a hmotnostními rozdíly testovaných vzorků apod. Další chyby,

kromě samotné metodiky, vznikají rovněž při vyhodnocování pomocí softwarových nástrojů, kdy stanovení počátků a konců jednotlivých fázových přeměn může být v některých případech nejednoznačné a výsledky stupně krystalinity tímto zkreslené. Pro přesnější stanovení morfologie a krystalinity polymerů slouží např. rentgenová difrakce. Některé zdroje [67, 68] uvádějí i jiný způsob stanovení stupně krystalinity během procesu hydrolýzy a biodegradace, např. pomocí hmotnostních výpočtů amorfních a krystalických fází. Výpočet je založen na předpokladu, že ke zvýšení stupně krystalinity může dojít pouze 2 způsoby: krystalizací nebo erozí amorfních oblastí. Dalším předpokladem je úbytek hmotnosti vzorků v průběhu biodegradace, ke kterému však během časového období tohoto experimentu nedošlo, a proto použití této metody nebylo možné.

4.6 Vyhodnocení vizuálních změn zkušebních těles

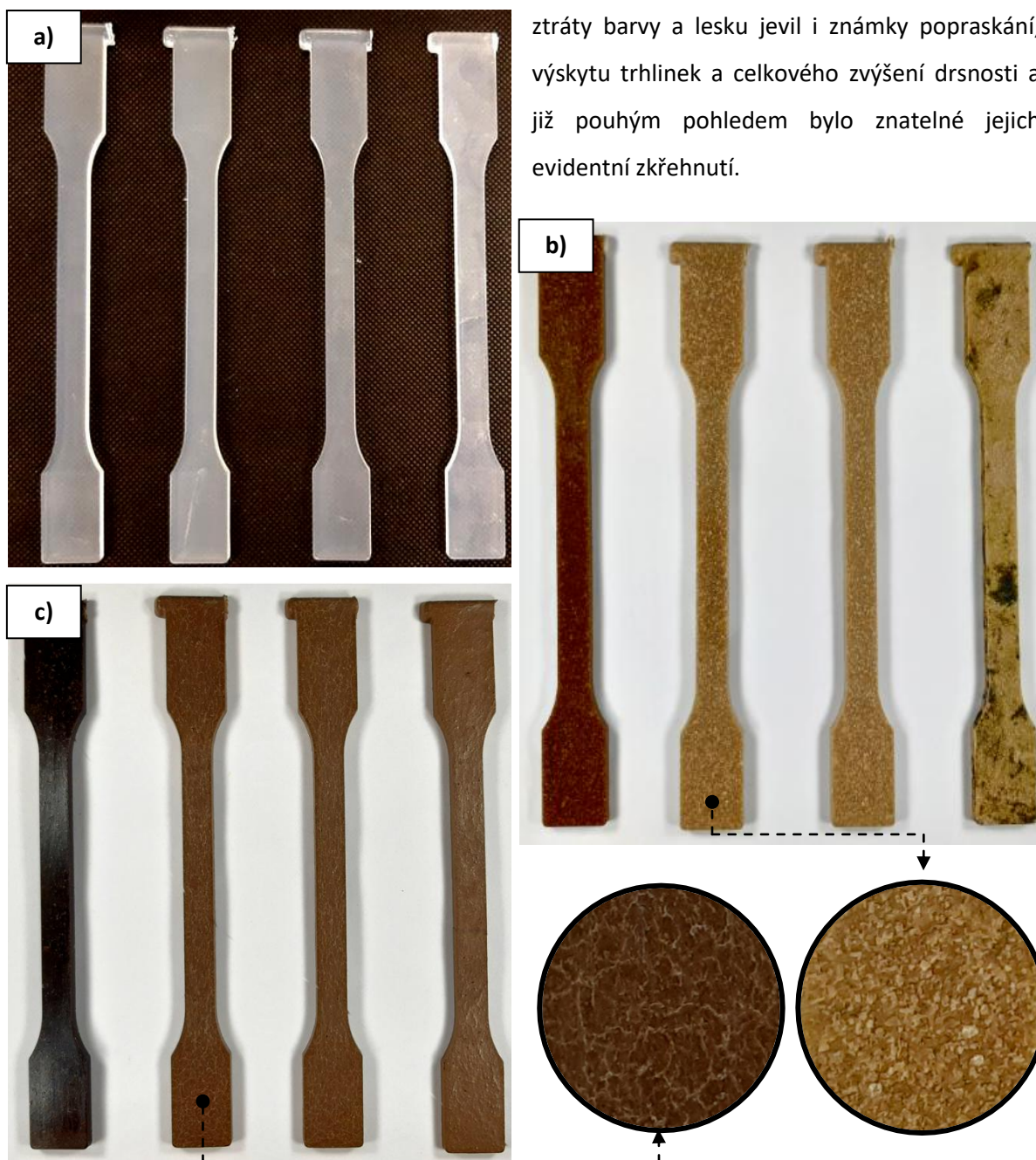
Kromě standardizovaných testů bylo k nepřímému hodnocení biodegradace zkušebních materiálových systémů použito i kvalitativní vyhodnocení jejich vizuálních změn v průběhu sledovaného období. Posuzovány byly především jevy jako změna barvy, lesku či drsnosti povrchu vzorků, tvorba prasklin apod. Pro účely podrobnějšího zkoumání povrchu a vnitřní struktury materiálů byla využita skenovací elektronová mikroskopie (SEM).

Po umístění zkušebních těles do nádob s vodou bylo u kompozitních systémů PLA/SCG již po několika dnech pozorováno hnědé zabarvení vody, způsobené v důsledku uvolňování částic kávové sedimenty z matrice. K zabarvení vody došlo i u vody s PLA/RH, avšak nikoliv s takovou rychlostí a intenzitou. Po několika měsících pozorování byl pouhým lidským okem viditelný i výskyt řas, především u vzorků z PLA/RH, v menší míře pak u PLA/SCG, jak znázorňuje i obr. 53 zobrazující stav jednotlivých nádob po 365 dnech od počátku experimentu. U vzorků z čistého PLA byly živé organismy pozorovány pouze v minimálním množství a teprve až ke konci trvání experimentu.



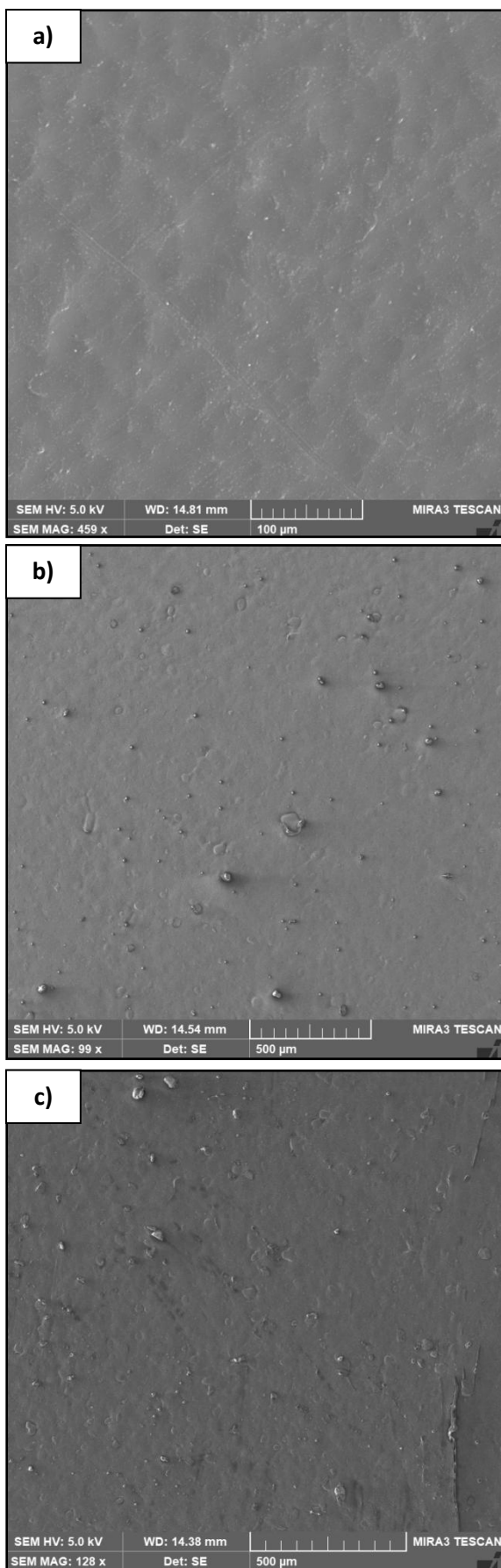
Obr. 53 Vizuální stav jednotlivých nádob s umístěnými vzorky po 365 dnech od počátku experimentu

Vizuální změny zkušebních těles v makroskopickém měřítku lze ve vybraných časových intervalech pozorovat na obr. 54. Vzorky z čistého PLA byly z optického hlediska v průběhu sledovaného období téměř beze změny a teprve na konci experimentu vykazovaly mírnou ztrátu průhlednosti, drobné trhlinky a malé množství řas na povrchu těles. Oproti tomu při pohledu na biokompozitní vzorky byly patrné výrazné optické změny už od počátku experimentu, což koresponduje s poklesem mechanických vlastností stanovených z mechanických zkoušek. Podstatné vizuální změny byly pozorovány během prvních 30 dnů, kdy došlo ke značné ztrátě jejich původních barev, lesku a odhalení povrchové struktury v důsledku uvolňování částic plniva z matrice do vody. Největší počáteční změny vykazovaly vzorky PLA/SCG, jejichž povrch kromě



ztráty barvy a lesku jevil i známky popraskání, výskytu trhlinek a celkového zvýšení drsnosti a již pouhým pohledem bylo znatelné jejich evidentní zkrěhnutí.

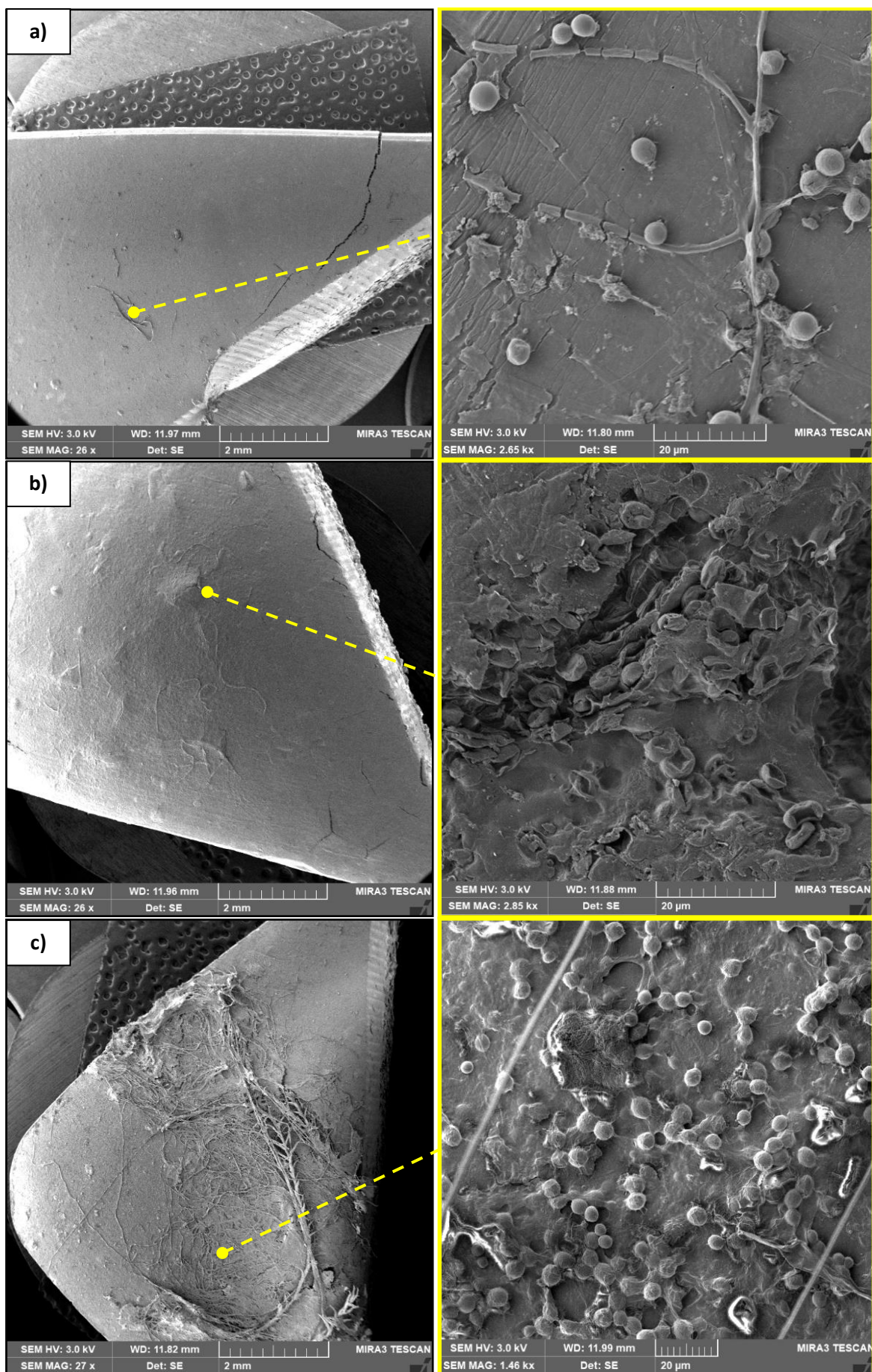
Obr. 54 Vizuální změny zkušebních vzorků zleva po 0, 60, 135 a 365 dnech: **a)** PLA, **b)** PLA/RH, **c)** PLA/SCG



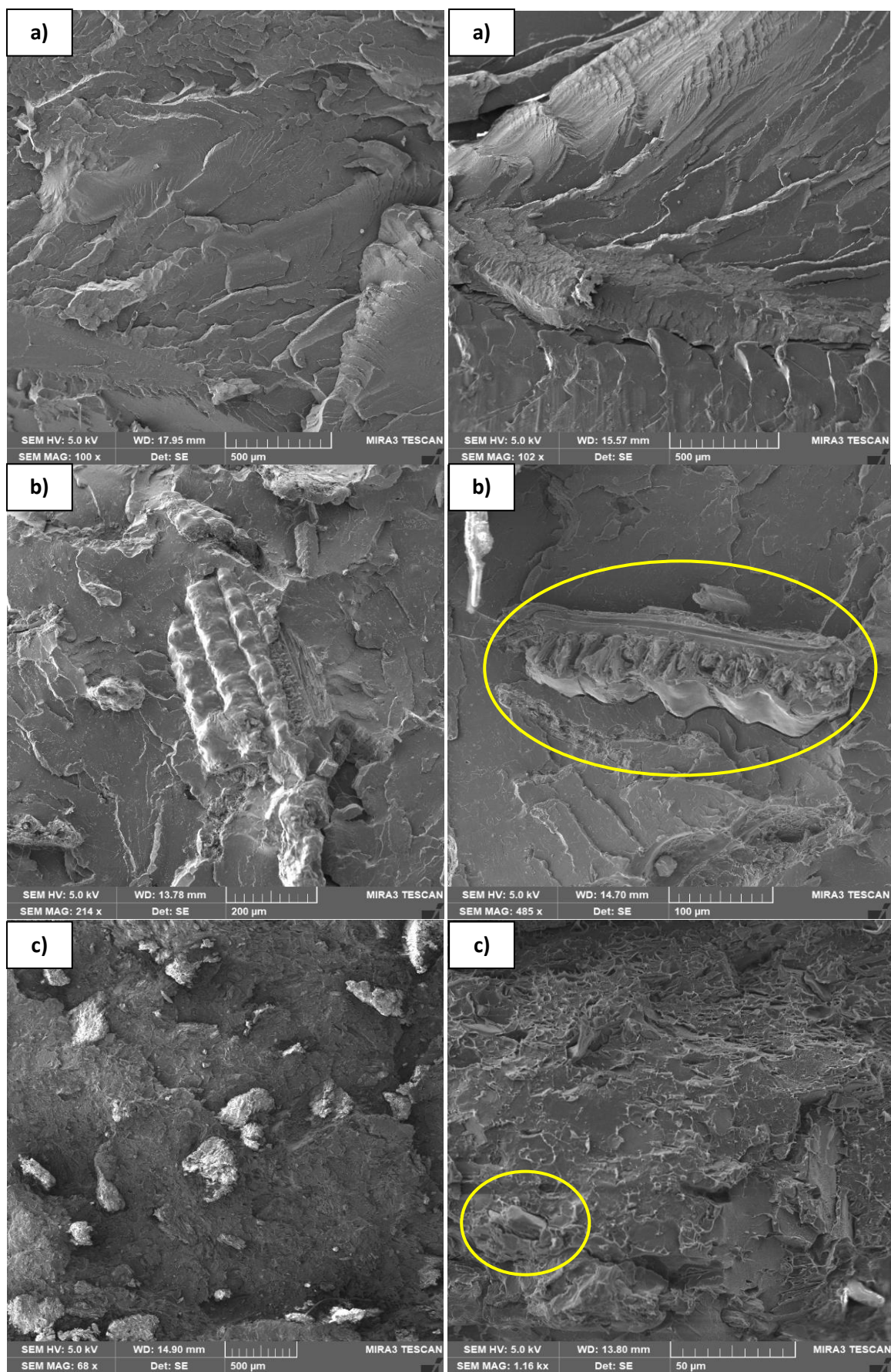
Obr. 55 Snímky povrchu vzorků po **ST 0** (SEM):
a) PLA, b) PLA/RH, c) PLA/SCG

Vnitřní struktura, adheze mezi plnivem a matricí, změny povrchu a případný výskyt živých organismů byly dále zkoumány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Povrch původních nezestárých vzorků lze pozorovat na obr. 55. Snímky povrchu vzorků na konci experimentu (obr. 56.) dokazují výskyt živých organismů u všech materiálů po 365 dnech jejich umístění ve vodě. U čistého PLA je četnost výskytu v porovnání s biokompozity poměrně nízká a na jeho povrchu lze pozorovat pouze malé zárodečné oblasti jednobuněčných organismů. Z mikroskopického pozorování bylo dále patrné, že zatímco na povrchu PLA a PLA/SCG převažovali organismy kulovitěho charakteru, které se vyskytovali spíše jednotlivě, u PLA/RH měli organismy spíše oválný, plochý tvar a tvořili řetězovitá uskupení.

Kromě povrchu materiálů byly pomocí SEM zkoumány i lomové plochy. Snímky původních nezestárých vzorků i vzorků na konci experimentu (po 365 dnech) jsou zobrazeny na obr. 57, ze kterých je patrný očekávaný křehký lom zhotovených materiálových systémů. U nezestárých vzorků bylo dále možno pozorovat dobrou adhezi mezi plnivem a matricí, která se však vlivem degradace viditelně zhoršila (viz vyznačené oblasti na obr. 57). Na lomových plochách byly dále zřetelné změny vnitřní struktury plniva i matrice, která zejména v okolí částic vykazovala známky četnějšího výskytu trhlin. U částic plniva došlo během experimentu ke zmenšení drsnosti povrchu a zahlazení jejich ostrých tvarů. Na základě SEM nebyl ve vnitřní struktuře zaznamenán výskyt živých organismů, a to ani v jednom z materiálových systémů.



Obr. 56 Snímky povrchů po ST 365 (vpravo) a jejich detail (vlevo): **a)** PLA, **b)** PLA/RH, **c)** PLA/SCG



Obr. 57 Morfológie lomových ploch (SEM) po *ST 0* (vlevo) a *ST 365* (vpravo): **a)** PLA, **b)** PLA/RH, **c)** PLA/SCG

5 Závěr

Hlavním cílem diplomové práce bylo hodnocení dlouhodobých degradačních účinků vodního prostředí na vybrané mechanické, strukturní, termické a optické vlastnosti biopolymeru PLA a na jeho bázi zhotovených biokompozitů s přírodními částicovými plnivy – mletou kávovou sedlinou a rýžovými slupkami. Dalším cílem bylo i hodnocení vlivu těchto plniv v PLA matrici na užité vlastnosti biokompozitů v porovnání s neplněným PLA a také posoudit, zda dojde přidáním plniv k ovlivnění rychlosti degradace biokompozitů za daných zkušebních podmínek.

Výsledky z měření hmotnosti zkušebních těles potvrdily očekávaný vliv přírodních plniv na zvýšení nasákavosti biokompozitních vzorků, v důsledku čehož došlo k větší absorpci vody i dovnitř materiálu a urychlení jeho degradace. Tento efekt byl zdaleka nejvýraznější u materiálového systému PLA/SCG, jehož nasákavost změřená na konci experimentu (11 %) se zvýšila přibližně o 1000 % vůči neplněnému PLA, u nějž konečná hodnota nasákavosti činila necelé 1 %. U biokompozitu PLA/RH, se stanovenou hodnotou nasákavosti 4 % na konci experimentu, představoval tento nárůst 300 % vzhledem k neplněnému PLA.

Při vzájemném porovnání vlastností materiálů před jejich umístěním do vody lze pozorovat pokles hodnot téměř všech mechanických vlastností biokompozitů vůči výchozímu neplněnému biopolymeru PLA (např. mez pevnosti v tahu PLA/SCG cca o 60 %). Výjimku tvoří modul pružnosti v tahu a ohybu u PLA/RH, jejichž průměrné hodnoty přidáním rýžových slupek do matrice PLA narostly v obou případech cca o 20 %. Výsledky hodnot mechanických vlastností neplněného PLA dále ukazují, že během časové expozice (stárnutí) nebyl pozorován statisticky významný vliv účinků vody na žádnou z měřených vlastností. Degradací účinky vody se oproti tomu projeví na mechanických vlastnostech u obou biokompozitních systémů, zejména u PLA/SCG, který vykazoval výrazný exponenciální pokles všech naměřených mechanických vlastností v čase. U biokompozitu PLA/SCG byly zaznamenány rovněž klesající hodnoty mechanických vlastností v čase, obecně však s přibližně lineárním, pozvolnějším průběhem než u PLA/SCG.

Zajímavé výsledky přinesla i DSC analýza, která nepotvrdila pokles přechodových teplot tání a zesklnění ani u jednoho z hodnocených materiálů, který by mohl indikovat případné štěpení makromolekulárních řetězců v důsledku biodegradace. Ze stanovených hodnot stupně krystalinity vyplývá, že se projevil pozitivní účinek přírodních částicových plniv na vzrůst podílu krystalinity v matrici PLA oproti neplněnému PLA: stupeň krystalinity u výchozích vzorků PLA/SCG dosahoval zhruba 15 %, u PLA/RH cca 10 % a u čistého PLA pouhých 2 %. Na základě DSC analýzy nebyl prokázán vliv časových účinků vody na stupeň krystalinity materiálů, avšak tento závěr by bylo vhodné podložit i jinou metodou vhodnou pro stanovení podílu krystalických oblastí (např. rentgenovou difrakcí).

Na základě nepřímého hodnocení biodegradace materiálů z hlediska optických vlastností lze konstatovat, že u neplněného PLA nebyly v průběhu experimentu lidským okem pozorovány žádné výraznější strukturní změny. Oproti tomu docházelo u biokompozitních vzorků po jejich umístění do vody k uvolňování částic plniva z matrice, což se projevilo hnědým zabarvením vody a k viditelné ztrátě barvy, lesku, zvýšení drsnosti povrchu a vzniku trhlinek u biokompozitních vzorků. Postupem času byl ve všech nádobách i na vzorcích pozorován výskyt řas a jiných jednobuněčných organismů, který byl potvrzen i elektronovou rastrovací mikroskopií na površích všech pozorovaných materiálových systémů. Četnost výskytu těchto mikroorganismů na povrchu biokompozitů byla ve srovnání s neplněným PLA podstatně vyšší. Na základě pozorování SEM nebyl zaznamenán výskyt živých organismů ve vnitřní struktuře ani v jednom z materiálů.

Na základě výše uvedených poznatků lze zkonstatovat, že:

- 1) Biodegradace u neplněného PLA se ve sledovaném časovém období za těchto podmínek testování prakticky neprojevila.
- 2) Degradační účinky vody na mechanické vlastnosti biopolymeru PLA se podstatně zvýšily po přidání zvolených částicových organických plniv, zejména kávové sedliny.
- 3) Výsledky nepřímého hodnocení biodegradace ukazují, že v průběhu sledovaného období nedošlo k biologickému rozkladu biokompozitních systémů v takovém rozsahu, aby se u zkušebních vzorků projevily viditelné změny na úbytku hmotnosti, změně nadmolekulární struktury či termických vlastnostech.

Na závěr bych ráda poukázala na možné směry dalšího výzkumu, který by mohl spočívat např. v pokračování tohoto experimentu v delším časovém období, čímž by mohl navázat na výsledky této práce. Zkoumání by mohlo dále zahrnovat i jiné, např. vláknové biokompozitní systémy. Další oblastí výzkumu by mohla být např. různá modifikace těchto biokompozitů za účelem urychlení jejich biodegradace nebo hodnocení jejich vlastností za působení jiných vnějších podmínek simulující přírodní prostředí (UV záření, teplota, prostředí mořské vody, půdy). Kromě nepřímého hodnocení vlivu biodegradace na vlastnosti materiálů by bylo dále vhodné zařadit i metody přímého hodnocení stupně biodegradace (např. respirační test, Sturm test, gelová permeační chromatografie apod.).

Seznam použité literatury

- [1] PETINAKIS, Eustathios, Xingxun LIU, Long YU, Cameron WAY, Parveen SANGWAN, Katherine DEAN, Stuart BATEMAN a Graham EDWARD. Biodegradation and thermal decomposition of poly(lactic acid)-based materials reinforced by hydrophilic fillers. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2010, **95**(9), 1704–1707 [vid. 2021-06-02]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.027
- [2] INVESTPLUS. Nejobchodovanější komodity na světových burzách [ŽEBŘÍČEK] [online]. 2021. Dostupné z: <https://investplus.cz/investice/nejobchodovanejsi-komodity-zebricek/>
- [3] Kompozitní materiály. In: [online]. Praha. Dostupné z: <http://tpm.fsv.cvut.cz/vyuka/main/MI11.pdf>
- [4] JANČÁŘ, Josef, VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, a CHEMICKÁ FAKULTA. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 978-80-214-2443-2.
- [5] *Kompozitní materiály* [online]. srpen 2014. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/6_kompozitni-materialy.pdf
- [6] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 978-80-7080-568-8.
- [7] VRBKA, Jan. *MECHANIKA KOMPOZITŮ*. 2008
- [8] MACHEK, Václav, Jaromír SODOMKA, ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE, a DOPRAVNÍ FAKULTA. *Nauka o materiálu. 4. část, 4. část*. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008. ISBN 978-80-01-03927-4.
- [9] MUSIL, Martin. *Vliv struktury magnetoreologických elastomerů na jejich aktuaci* [online]. Zlín, 2019. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/45315/musil_2019_dp.pdf?sequence=1
- [10] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery 1: Díl II. Základní přehled polymerů, vlastnosti a aplikace*. 2020.
- [11] KOMPOZITNÍ MATERIÁLY Částicové a vláknové kompozity, výroba kompozitů. In: [online]. B.m. Dostupné z: <https://slidetodoc.com/kompozitn-materily-sticov-a-vlknov-kompozity-vroba-kompozit/>
- [12] CARVALHO, L. H., E. L. CANEDO, S. R. FARIAS NETO, A. G. Barbosa DE LIMA a C. J. SILVA. Moisture Transport Process in Vegetable Fiber Composites: Theory and Analysis for Technological Applications. In: J.M.P.Q. DELGADO, ed. *Industrial and Technological Applications of Transport in Porous Materials* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013 [vid. 2021-05-29], Advanced Structured Materials, s. 37–62. ISBN 978-3-642-37468-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-37469-2_2
- [13] SIGMUND, Ota. *VÝZKUM MATRIC PRO PREPREG APLIKACE* [online]. Zlín, 2017. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/40666/sigmund_2017_dp.pdf?seque
- [14] KREBS, Stefan, Ladislav KOLAŘÍK, Barbora BRYKSÍ STUNOVÁ, ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE, a STROJNÍ FAKULTA. *Teorie zpracování plastů a kompozitů*. 2020. ISBN 978-80-01-06722-2.
- [15] PELÁNOVÁ, Markéta. *VLASTNOSTI BIOKOMPOZITŮ NA BÁZI LNĚNÝCH VLÁKEN* [online]. Brno, 2015. Bakalářská práce. VUT. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=99927
- [16] ZEMAN, Lubomír. *Vstřikování plastů: teorie a praxe*. 2018. ISBN 978-80-271-0614-1.

- [17] XANTHOS, Marino, ed. *Functional fillers for plastics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN 978-3-527-31054-8.
- [18] GAO, Yue, Xinbo GUO, Yu LIU, Zhiqiang FANG, Mingwei ZHANG, Ruifen ZHANG, Lijun YOU, Tong LI a Rui Hai LIU. A full utilization of rice husk to evaluate phytochemical bioactivities and prepare cellulose nanocrystals. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8**(1), 10482 [vid. 2021-05-26]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-27635-3
- [19] Kompozitní materiály. In: [online]. Praha. Dostupné z: <http://tpm.fsv.cvut.cz/vyuka/main/MI11.pdf>
- [20] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. 2016. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Impresum.html>
- [21] MARWIOL. *PolyWood filament* [online]. Dostupné z: <https://marwiol.pl/userdata/public/gfx/c910ed8326c4ecd4ef170d55f5b0382b.jpg>
- [22] ARJMANDI, Reza, Azman HASSAN, Khaliq MAJEED a Zainoha ZAKARIA. Rice Husk Filled Polymer Composites. *International Journal of Polymer Science* [online]. 2015, **2015**, 1–32 [vid. 2021-03-14]. ISSN 1687-9422, 1687-9430. Dostupné z: doi:10.1155/2015/501471
- [23] BĚHÁLEK, Luboš, Martin BORŮVKA, Pavel BRDLÍK, Jiří HABR, Petr LENFELD, Dora KROISOVÁ, Filip VESELKA a Jan NOVÁK. Thermal properties and non-isothermal crystallization kinetics of biocomposites based on poly(lactic acid), rice husks and cellulose fibres. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2020, **142**(2), 629–649 [vid. 2021-05-25]. ISSN 1388-6150, 1588-2926. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-020-09894-3
- [24] WEN, Xin, Kunyu ZHANG, Yan WANG, Lijing HAN, Changyu HAN, Huiliang ZHANG, Shan CHEN a Lisong DONG. Study of the thermal stabilization mechanism of biodegradable poly(L-lactide)/silica nanocomposites. *Polymer International* [online]. 2011, **60**(2), 202–210 [vid. 2021-05-25]. ISSN 09598103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.2927
- [25] ZHANG, Jian, Jianzhong LOU, Shamsuddin ILIAS, Parakalan KRISHNAMACHARI a Jizhong YAN. Thermal properties of poly(lactic acid) fumed silica nanocomposites: Experiments and molecular dynamics simulations. *Polymer* [online]. 2008, **49**(9), 2381–2386 [vid. 2021-05-25]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2008.02.048
- [26] BROUWLAND. *Brewferm rice hulls* [online]. Dostupné z: <https://brouwlandprod-yappa.netdna-ssl.com/image/fancy/products-20180503234702-0550814-a.jpg>
- [27] ROD, Kens. *Rice Husk Tableware* [online]. Dostupné z: <https://image.made-in-china.com/202f0j00NymEzpcnabY/Set-52PCS-Rice-Husk-Fibre-Tableware-Cutlery-Sets.jpg>
- [28] MURTHY, Pushpa S. a M. MADHAVA NAIDU. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2012, **66**, 45–58 [vid. 2021-05-26]. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2012.06.005
- [29] CAMPOS-VEGA, Rocio, Guadalupe LOARCA-PIÑA, Haydé A. VERGARA-CASTAÑEDA a B. Dave OOMAH. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology* [online]. 2015, **45**(1), 24–36 [vid. 2021-02-16]. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/j.tifs.2015.04.012
- [30] MCNUTT, Josiah a Quan (Sophia) HE. Spent coffee grounds: A review on current utilization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2019, **71**, 78–88 [vid. 2021-02-16]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2018.11.054

- [31] MATERIALDISTRICT. *COFFEE CUPS MADE FROM WASTE COFFEE GROUNDS* [online]. Dostupné z: <https://cdn.materialdistrict.com/wp-content/uploads/2018/09/coffee-cups-waste-coffee-grounds-materialdistrict-1-602x400.jpg>
- [32] MUSSATTO, Solange I., Livia M. CARNEIRO, João P.A. SILVA, Inês C. ROBERTO a José A. TEIXEIRA. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2011, **83**(2), 368–374 [vid. 2021-06-01]. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2010.07.063
- [33] NIDIA CAETANO, VANIA SILVA, a TERESA M. MATA. Valorization of coffee grounds for biodiesel production. *Chemical Engineering Transactions* [online]. 2012, **26**, 267–272 [vid. 2021-06-01]. Dostupné z: doi:10.3303/CET1226045
- [34] SUADUANG, N., S. ROSS, G.M. ROSS, S. PRATUMSHAT a S. MAHASARANON. Effect of spent coffee grounds filler on the physical and mechanical properties of poly(lactic acid) bio-composite films. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2019, **17**, 2104–2110 [vid. 2021-02-16]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2019.06.260
- [35] EUROPEAN BIOPLASTICS. *Bioplastics* [online]. Obrázek. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>
- [36] JANDUSOVÁ, Martina. Biopolymery a biodegradabilita. *Průmyslová ekologie* [online]. 11 2018. Dostupné z: <https://www.prumyslovaekologie.cz/info/biopolymery-a-biodegradabilita>
- [37] Vesmír: biologicky rozložitelné plasty: mýty, sny a skutečnost [online]. 2019, **98(691)**. ISSN 1214-4029. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2019/cislo-12/biologicky-rozlozitelne-plasty-bioplasty.html>
- [38] *BIOPLASTY – široký pojem a vizuální ekologie* [online]. 2014. Dostupné z: <https://www.baltelevneji.cz/blog/bioplasty-siroky-pojem-a-vizualni-ekologie>
- [39] BENEŠ, H. *Biologicky rozložitelné plasty a bioplasty: Mýty, sny a skutečnost* [online]. Dostupné z: <https://www.psp.cz/sqw/text/orig2.sqw?idd=143051>
- [40] INSTITUTE FOR BIOPLASTICS AND BIOCOMPOSITES, HOCHSCHULE HANNOVER. Biopolymers, facts and statistics. *Edice 7*. [online]. 2020. ISSN (Print) 2363-8559, ISSN (Online) 2510–3431. Dostupné z: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-2020.pdf
- [41] KROISOVÁ, Dora, TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI, a KATEDRA MATERIÁLU. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [42] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: processing and products*. Amsterdam ; Boston: Elsevier/WA, William Andrew is an imprint of Elsevier, 2015. PDL Handbook Series. ISBN 978-0-323-26698-7.
- [43] EUROPEAN BIOPLASTICS E.V. European bioplastics. *What are bioplastics?* [online]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>
- [44] OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN UNION. *The EU directive 2019/904 (Article 5)* [online]. 12. červen 2019. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019L0904&from=EN>
- [45] COSMOS ECO FRIENDS. *How is PLA plastic made?* [online]. Dostupné z: <https://cosmosecofriends.com/wp-content/uploads/2020/07/made.png>

- [46] HABR, Jiří. *Výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu* [online]. Liberec, 2016. Dizertační práce. TUL. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/39564/U_923_S.pdf?sequence=4
- [47] AURAS, Rafael, ed. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafael Auras ... [et al.]*. Hoboken, N.J: Wiley, 2010. Wiley series on polymer engineering and technology. ISBN 978-0-470-29366-9.
- [48] MOHANTY, Amar K., Manjusri MISRA a Lawrence T. DRZAL, ed. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005. ISBN 978-0-8493-1741-5.
- [49] LI, Ge, Menghui ZHAO, Fei XU, Bo YANG, Xiangyu LI, Xiangxue MENG, Lesheng TENG, Fengying SUN a Youxin LI. Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid. *Molecules* [online]. 2020, **25**(21). ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules25215023
- [50] ŠIK, Pavel. Bioplasty - Polylaktid (PLA). *Bioplasty: Blog o bioplastech* [online]. 11 2018. Dostupné z: <http://www.bio-plasty.cz/bioplasty-polylaktid-pla/>
- [51] LEE, Tin Sin, Soo Tueen BEE a Lawrence W. MCKEEN. Poly (Lactic Acid). *ScienceDirect* [online]. 2019. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/poly-lactic-acid>
- [52] OKSMAN, K., M. SKRIFVARS a J.-F. SELIN. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology* [online]. 2003, **63**(9), 1317–1324 [vid. 2021-02-16]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/S0266-3538(03)00103-9
- [53] ANYANG GENERAL CHEMICAL CO.,LTD. *Prospect and application of polymer materials in medical industry* [online]. Dostupné z: <http://www.sellchems.com/wp-content/uploads/2018/10/polymer-materials-in-medical-industry.jpg>
- [54] GREENE, PH.D, Joseph. *Report Topic PLA and PHA Biodegradation in the Marine Environment*. California State University, Chico: California State University, Chico Research Foundation. 2012.
- [55] VUT V BRNĚ, FAKULTA STAVEBNÍ. *CHEMIE A TECHNOLOGIE VODY* [online]. B.m.: VUT v Brně. Dostupné z: <http://lences.cz/domains/lences.cz/skola/subory/Skripta/BC03-Chemie%20a%20technologie%20vody/chemie%20a%20technologie%20vody%20-%20Chemie%20prirodnich%20a%20pitnych%20vod.pdf>
- [56] VELRAJAN, Mahalakshmi. Evaluation of Biodegradation of Plastics. 2014.
- [57] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE, ed. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. RSC polymer chemistry series, 12. ISBN 978-1-84973-879-8.
- [58] TOKIWA, Yutaka a Buenaventurada P. CALABIA. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2006, **72**(2), 244–251 [vid. 2021-03-13]. ISSN 0175-7598, 1432-0614. Dostupné z: doi:10.1007/s00253-006-0488-1
- [59] LACKNER, Maximilian. Bioplastics. In: JOHN WILEY & SONS INC, ed. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015 [vid. 2021-03-14], s. 1–41. ISBN 978-0-471-23896-6. Dostupné z: doi:10.1002/0471238961.koe00006
- [60] BAGHERI, Amir Reza, Christian LAFORSCH, Andreas GREINER a Seema AGARWAL. Fate of So-Called Biodegradable Polymers in Seawater and Freshwater. *Global Challenges* [online]. 2017, **1**(4), 1700048 [vid. 2021-03-13]. ISSN 20566646. Dostupné z: doi:10.1002/gch2.201700048
- [61] RETSCH. *SM 300* [online]. Dostupné z: <https://www.retsch.no/no/downloads/bruksanvisninger/>

- [62] VALEŠ, Petr. *Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny*. Liberec, 2019. Diplomová práce. TUL.
- [63] MAGUIRE PRODUCTS INC. *Vacuum dryer LPD 100* [online]. Dostupné z: <https://www.directindustry.com/prod/maguire-products-inc/product-74278-963935.html>
- [64] BACKES, Eduardo H., Laís de N. PIRES, Lidiane C. COSTA, Fabio R. PASSADOR a Luiz A. PESSAN. Analysis of the Degradation During Melt Processing of PLA/Biosilicate® Composites. *Journal of Composites Science* [online]. 2019, **3**(2), 52 [vid. 2021-05-23]. ISSN 2504-477X. Dostupné z: doi:10.3390/jcs3020052
- [65] BEDÁŇOVÁ, Iveta a Vladimír VEČERK. *Základy statistiky pro studující veterinární medicíny a farmacie*. B.m.: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno. 2019
- [66] DIMZOSKI, Bojan. Preparation and characterization of poly(lactic acid)/rice hulls based biodegradable composites. 2009.
- [67] GORRASI, Giuliana a Roberto PANTANI. Hydrolysis and Biodegradation of Poly(lactic acid). In: Maria Laura DI LORENZO a René ANDROSCH, ed. *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2017 [vid. 2021-05-25], Advances in Polymer Science, s. 119–151. ISBN 978-3-319-64229-1. Dostupné z: doi:10.1007/12_2016_12
- [68] GORRASI, Giuliana a Roberto PANTANI. Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2013, **98**(5), 1006–1014 [vid. 2021-05-25]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.005